

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA Y GEOQUÍMICA



ANÁLISIS DE LA DIFUSIÓN DE
LIXIVIADOS DE RESIDUOS URBANOS EN
ARCILLAS COMPACTADAS

Isabel Sonsoles de Soto García
Madrid, 2011



ANÁLISIS DE LA DIFUSIÓN DE LIXIVIADOS DE RESIDUOS URBANOS EN ARCILLAS COMPACTADAS

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por
Isabel Sonsoles de Soto García

Director: Dr. Jaime Cuevas Rodríguez
Profesor Titular de la Universidad Autónoma de Madrid

Madrid, 2011

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento, en primer lugar, al Dr. Jaime Cuevas por la dirección de esta Tesis Doctoral, ya que trabajar con él ha sido una experiencia muy enriquecedora. Así como, su apoyo a lo largo de este tiempo, tanto en el ámbito académico como en el personal.

En segundo lugar a las doctoras Rosario García y Raquel Vigil quiero agradecerles sus aportaciones a mi formación, su ayuda y buenos consejos en la elaboración de esta memoria, al igual que su afecto desde el primer día que llegue a la Universidad Autónoma de Madrid. Al Dr. Santiago Leguey, me gustaría agradecerle sus aportaciones en cuestiones relacionadas con microscopía, sin duda alguna han sido de gran valor para la realización de esta Tesis.

A mis compañeros de laboratorio (Almudena, Ana, Juan, Manolo, Mercedes y Raúl) por su ayuda en el laboratorio y los “momentos de té y café” donde muchas veces habéis conseguido sacarme una sonrisa cuando más lo necesitaba. De igual modo, agradecer al resto del personal del departamento su ayuda en docencia, administrativa, elaboración de láminas delgadas, etc. En especial, a la Dra. Victoria Cala, a la que quiero agradecer su ayuda, interés y ánimos desde el primer día que llegué a esta Universidad. A la Dra. Beatriz Carenas por ayudarme con la docencia estos últimos meses para que pudiera dedicar más tiempo a esta memoria y a Amalia por sus valiosísimos consejos, su cariño y sus ánimos.

Al Dr. Carlos Ayora por brindarme la oportunidad de trabajar con él durante el verano 2010 en el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (Barcelona), así como por la ayuda prestada en el análisis de los datos geoquímicos, su paciencia a la hora de enseñarme el código geoquímico y su disponibilidad para resolverme dudas.

Al Dr. Marcelo Sánchez agradecerle la oportunidad que me dio de realizar una estancia de investigación en Strathclyde University (Glasgow, Reino Unido) durante el verano de 2009 al igual que su tiempo a la hora de explicarme CODEBRIGHT. En este punto también agradecer a Martí su ayuda en todo momento.

Agradecer a los doctores Eduardo de Miguel y Antonio Callaba su apoyo durante mi paso por el IGME/Escuela de Minas de la Universidad Politécnica de Madrid. Y darles las gracias por la oportunidad que proporcionaron de trabajar con ellos. Sin ese apoyo y motivación no hubiera continuado trabajando en investigación.

De igual modo, agradecer a los que fueron mis compañeros del CCMA-CSIC y del IGME/Escuela de Minas (Alberto, Clara, Inés, Javi, José Miguel, Lorena, Maripaz, Paloma, Paula, Susana, etc.) por su ayuda, consejos y los buenos momentos que hemos pasado juntos.

A mis amigos de la Universidad de Salamanca (Antonio, Carmen, Diego, Gloria, Iván, Joseba, Luis, Mónica, Montse, Perla y Sara) por estar a mi lado siempre que lo he necesitado al igual que por los buenos momentos que hemos pasado juntos. Montse e Iván, gracias por quererme acoger en Madrid muchos días de los que volvía tarde o por estar dispuestos cualquier día a cualquier hora a tomar algo conmigo para darme ánimos (incluso el día antes de vuestro examen de fin de Máster). Antonio, gracias por darme

un empujón para que me metiera en este “mundillo”. Perla, gracias por dejarme ser “una ocupa” en tu casa durante mi estancia en Barcelona. A todos vosotros, deciros que nos espera Huérmeces del Cerro o El Barraco en su defecto.

A mi amiga Cristina, a la que conozco desde que tenía 5 años. Gracias por los buenos momentos y risas estos últimos meses (que me han ayudado a liberar tensión) y por tu apoyo. Ánimo con tu Tesis.

A mis padres y mi hermana, Reyes. Gracias por vuestros sacrificios, vuestra ayuda incondicional en todo momento, vuestros buenos consejos, vuestro apoyo en todo lo que he hecho, etc. Sin vosotros no hubiera podido llegar a este punto ni llegar a ser la persona que soy. Reyes, gracias también por cederme algunas de tus “arcillas cocidas”, espero poder seguir ayudándote en un futuro.

Por último pero no menos importante, a Juan, muchas gracias por toda la ayuda que me has prestado desde que nos conocimos en Salamanca, por tu paciencia (en especial estos últimos meses), por apoyarme en todos los aspectos de mi vida (incluso cuando te perjudicaba de algún modo), por tus ánimos, por hacerme reír cuando más lo necesito, por estar a mi lado siempre, por tu gran ayuda en esta memoria, por todos tus ratos libres y fines de semana que has pasado ayudándome con esta Tesis, etc. Por todo esto y mucho más, mil gracias. Espero poder ir contigo algún día a la Patagonia, India o Islandia.

MUCHAS GRACIAS A TODOS.

Financiado por el Ministerio de Medio Ambiente. “La difusión de contaminantes en las barreras de vertederos urbanos y su evolución en el tiempo” (A113/2007/3-02.6).

En colaboración con la empresa Geotecnia y Cimientos S.A., el Departamento de Química Analítica de la Universidad Autónoma de Madrid, el grupo de Geotecnia del Centro de Experimentación de Obras Públicas (CEDEX) y el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC).

RESUMEN

En esta Tesis Doctoral se evalúa el comportamiento geoquímico de arcillas naturales compactadas situadas en la base de los vertederos de residuos urbanos. Esta evaluación se ha llevado a cabo en tres escalas diferentes: ensayos de microescala (pastillas compactas de 2 cm de espesor), ensayos de macroescala (columnas de arcilla de 0.5 m de espesor) y estudio de un sondeo en un vertedero real.

Los ensayos de laboratorio (microescala y macroescala) consisten en poner en contacto una arcilla natural compactada a la densidad Proctor con dos lixiviados sintéticos: lixiviado procedente de la etapa acetogénica y lixiviado de la etapa metanogénica de la degradación de la materia orgánica en un vertedero. Se han identificado diferentes procesos que ocurren en las muestras, como son procesos geoquímicos (disolución/precipitación de calcita, intercambio catiónico, exclusión aniónica y reacciones redox), cambios en la porosidad y densidad de las muestras y procesos físicos de movimiento de solutos (difusión).

Los códigos numéricos RetrasoCodeBright, CODEBRIGHT y PHREEQC se han utilizado en la simulación de los procesos mecánicos y geoquímicos que ocurren en las arcillas compactadas sometidas a disoluciones altamente salinas (lixiviados). A partir del uso de estos códigos se han calculado los coeficientes de difusión para el movimiento de solutos a través de las arcillas compactadas, la tasa de sulfato-reducción en arcillas con altos contenidos en sulfatos y las constantes de intercambio catiónico de las arcillas con esmectita y caolinita. Estos procesos se han validado finalmente en un experimento de difusión de escala media, diseñado para minimizar artefactos experimentales inducidos en el laboratorio, y mediante la aplicación de los modelos a un perfil unidimensional de contaminación caracterizado en un vertedero antiguo.

Palabras clave: Arcillas naturales compactadas, lixiviados, procesos mecánicos y geoquímicos, difusión de solutos.

ABSTRACT

This Doctoral Thesis analyses the geochemical behavior of natural compacted clays located in the bottom of urban landfills. The investigation has been carried out in pure diffusion tests configuration through three different scales at laboratory conditions and in one borehole practised under a real old landfill: microscale tests (2 cm thick confined compacted clays), medium size 11 cm height 7 cm diameter confined test; macroscale tests (0.5 m thick compacted non confined clays) and a real old urban landfill drill.

The laboratory tests (macroscale and microscale) consist in putting in contact compacted clay with two different synthetic leachates: a leachate from the acetogenic phase of the organic matter degradation that takes place into a landfill and a leachate from the methanogenic phase. During these tests, different processes have been identified, like geochemical processes (calcite dissolution/precipitation, exchange reactions, anion exclusion and redox reactions), porosity and dry density variations, and solutes physical movements through compacted clays.

RetrasoCodeBright, CODEBRIGHT and PHREEQC programs have been used in order to calculate diffusion coefficients at microscale and to simulate the mechanical and geochemical processes that have occurred in these tested compacted clays. Diffusion coefficients, exchangeable constants in smectite and kaolinite clays and sulfate-reduction rate constants have been determined with these numerical programs. The numerical simulations have been validated through the medium size diffusion test, designed to overcome several laboratory artifacts, and by means of the application of the model to the monodimensional pollution profile sampled in a real urban landfill.

Key words: Compacted natural clays, leachates, mechanical and geochemical processes, solute diffusion.

A mis padres, Reyes y Juan

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	Vertederos de Residuos Urbanos.....	3
1.2.	Las arcillas.....	10
1.2.1.	Ilita y caolinita como patrones estructurales de los filosilicatos en tamaño arcilla.....	11
1.2.2.	La esmectita como patrón de las reacciones superficiales de los minerales de la arcilla.....	13
1.2.3.	Tamaño y forma de las partículas: porosidad y superficie específica de los minerales de la arcilla.....	14
1.2.3.1.	Carga permanente o carga laminar.....	16
1.2.3.2.	Carga variable: superficie de borde.....	18
1.2.4.	Interacción de las arcillas con el agua y los solutos.....	19
1.2.4.1.	Hidratación e hinchamiento.....	19
1.2.4.2.	Capacidad de intercambio catiónico.....	21
1.3.	Reacciones geoquímicas que tienen lugar en los materiales de la base de los vertederos de residuos urbanos.....	22
1.3.1.	Disolución y precipitación de minerales.....	23
1.3.2.	Reacciones de intercambio catiónico.....	24
1.3.3.	Equilibrio con la p_{CO_2} en un sistema abierto.....	26
1.3.4.	Reacciones superficiales de protonación – desprotonación y complejación superficial.....	26
1.3.5.	Procesos Redox.....	26
1.3.6.	Movimiento de aniones en la doble capa difusa.....	27
1.4.	Procesos mecánicos acoplados a procesos geoquímicos.....	28
1.5.	Procesos físicos de movimientos de partículas. Transporte de fluidos.....	30
1.6.	Simulaciones numéricas.....	32
2.	OBJETIVOS.....	34
3.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	37
3.1.	Materiales.....	38
3.1.1.	Arcillas.....	38
3.1.1.1.	Preparación y características de las muestras.....	38
3.1.1.2.	Fabricación y características de las barreras de arcilla compactadas.....	39
3.1.2.	Lixiviados.....	40
3.2.	Diseños experimentales y ensayos a diferentes escalas.....	41
3.2.1.	Ensayos en columnas de lixiviación a macroescala (0,5 m de espesor).....	41
3.2.2.	Descripción de los ensayos de microescala.....	43
3.2.2.1.	Ensayos de difusión de larga duración.....	46
3.2.2.2.	Ensayos de difusión de corta duración.....	47
3.2.3.	Ensayos de validación con la arcilla de Bailén.....	48
3.2.4.	Vertedero real.....	51
3.3.	Métodos de caracterización y análisis.....	53
3.3.1.	Caracterización de la fase sólida.....	53

3.3.1.1.Humedad.....	54
3.3.1.2.Mineralogía mediante Difracción de Rayos X (DRX).....	54
3.3.1.3.Superficie específica mediante el método BET.....	55
3.3.1.4.Extracción y determinación del agua de poro, cationes de cambio y CIC de la arcilla.....	55
3.3.1.5.Determinación de la densidad de un suelo inalterado.....	58
3.3.1.6.Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental.....	59
3.3.1.7.Microscopía óptica.....	62
3.3.2. Caracterización de la fase acuosa.....	62
3.4.Simulación de los experimentos de difusión.....	63
3.4.1. Construcción del modelo.....	63

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....67

4.1.Las arcillas naturales.....	68
4.2.Ensayos a macroescala. Columnas de 0,5 m de espesor.....	70
4.2.1. Resultados de los ensayos macroescala (6-10 meses de duración sobre Ariño, Carboneros, Pantoja y El Papiol).....	70
4.2.1.1.Caracterización química de los lixiviados después de 6-10 meses de interacción.....	71
4.2.1.2. Análisis químico y físico de las columnas de arcilla. Aniones solubles.....	72
4.2.1.3.Caracterización mineralógica de las columnas de arcilla....	74
4.2.1.3.1. Evolución de filosilicatos (arcillas), carbonatos y sales solubles (yesos).....	74
4.2.1.3.2. Evolución de los minerales de la arcilla (estudio de la fracción mineral < 2 µm).....	76
4.2.1.4.Caracterización de las propiedades físico-químicas. Superficie específica BET.....	79
4.2.1.5.Cationes intercambiables.....	80
4.2.1.6.Identificación de procesos de transporte y reacción en los ensayos macroescala de 6-10 meses de duración.....	82
4.2.2. Resultados de los ensayos a macroescala de 4 años (Bailén)...	83
4.2.2.1.Caracterización química de los lixiviados y perfiles solubles después de 4 años de interacción.....	86
4.2.2.2.Caracterización mineralógica de las columnas de arcilla....	88
4.2.2.3.Caracterización de las propiedades físico-químicas.....	90
4.2.2.3.1. Superficie específica BET.....	90
4.2.2.3.2. Cationes intercambiables.....	91
4.2.2.4.Identificación de procesos de transporte y reacción en los ensayos macroescala de 4 años.....	92
4.3.Ensayos a microescala. Pastilla de 2 cm de espesor.....	93
4.3.1. Ensayos de microescala de larga duración.....	93
4.3.1.1.Caracterización de la fase sólida.....	93
4.3.1.1.1. Humedad.....	93
4.3.1.1.2. Mineralogía.....	94
4.3.1.1.3. Superficie específica.....	96
4.3.1.1.4. Extracción y determinación del agua de poro y	

III

6.1.1.2. Ensayos de macroescala con la arcilla de El Papiol.....	179
6.1.2. Modelo del ensayo de validación con la arcilla de Bailén.....	182
6.1.3. Modelo de un vertedero real.....	186
6.1.4. Evaluación y limitaciones de los modelos.....	188
6.2. Procesos geoquímicos.....	189
6.2.1. Mineralogía.....	189
6.2.2. Superficie específica.....	190
6.2.3. Agua de poro y pH.....	191
6.2.4. Complejo de cambio.....	193
6.2.5. Sulfato-reducción.....	194
6.3. Procesos mecánicos.....	194
6.4. Movimiento de físico de partículas.....	195
7. FACTS AND CONCLUSIONS	197
7.1. Facts.....	198
7.2. Conclusions.....	199
7.2.1. Experimental conclusions.....	199
7.2.2. Simulation conclusions.....	199
7.3. Improvements to be applied in future studies.....	200
8. BIBLIOGRAFÍA.....	202
ANEXOS.....	219
Anexo I. Las arcillas naturales.....	220
Anexo II. Ensayos a macroescala. Columnas de 0,5 m de espesor.....	224
Anexo III. Ensayos a microescala.....	239
Anexo IV. Ensayo de validación de Bailén.....	248
Anexo V. Vertedero real.....	250
Anexo VI. Artículo en prensa.....	254

ABREVIATURAS

a: Actividad termodinámica del ión acuoso
 a_w : Actividad del agua
A: Tanque del agua
 A_m : Superficie reactiva de un mineral
 A_{to} : Tanque del agua después de la primera etapa de los ensayos de microescala
 C_i : Concentración de un soluto i.
C: Caolinita
Cal: calcita
CE: Conductividad eléctrica
 c_i : Concentración molar de la especie acuosa
CIC: Capacidad de intercambio catiónico
Cl: Clorita
COT: Carbono orgánico total
CIT: Carbono inorgánico total
DBO: Demanda biológica de oxígeno
D: Coeficiente de difusión
 D_e : Coeficiente de difusión aparente
 D_L : Dispersión longitudinal
Dol: Dolomita
 D_T : Dispersión transversa
DQO: Demanda química de oxígeno
DRX: Difracción de Rayos X
 D_w : Coeficiente de difusión del agua
e: Índice de vacíos
Es: Esmectita
F: Contenido total de filosilicatos
Fk: Feldespato potásico
Fn: Feldespato sódico
 G_{cuarzo} : Densidad de las partículas sólidas
H: Hematites
I: Ilita
j: Flujo por unidad de superficie
K: Permeabilidad
 K_d : Constante de retardo
 k_m : Constante de reacción por cada mineral
 $K_{SO_4^{2-}}$: Constante que indica la concentración de saturación media en una reacción de sulfato-reducción
L: Tanque del lixiviado
L1: Lixiviado sintético tipo El Garraf
L2: Lixiviado El Garraf
L3: Lixiviado acetogénico
L4: Lixiviado vertedero sobre arcilla de El Papiol
M: Masa
n: porosidad
P: Pirita
P1: Peso del crisol
P2: Peso del crisol más peso de la muestra húmeda

P3: Peso del crisol más peso de la muestra seca
Q: Cuarzo
q: Flujo de agua o gas
R: Constante de los gases perfectos ó Coeficiente de retardo
 $R_{SO_4^{2-}}$: es la tasa de oxidación de la materia orgánica en una reacción de sulfato-reducción
 r_m : Velocidad de reacción del mineral m.
RU: Vertedero de residuos sólidos
S: Índice de saturación
 S_{BET} : Superficie específica BET
Si: Siderita
T: Temperatura
t: tiempo
T-O: Arcilla tipo caolinita (1:1)
T-O-T: Arcilla tipo illita (1:2)
 $(u_a - u_w)$: Succión matricial
V: Volumen
v: Velocidad
 v_c : Velocidad de un contaminante a través de un volumen de sólido poroso control
 v_{mi} : Coeficiente de la reacción de disolución del mineral m en la especie acuosa i.
 v_w : Velocidad del agua a través de un volumen de sólido poroso
w: Humedad
 X_m : Fracción molar de la especie en el mineral
z: Carga de un catión
 β : Fracción equivalente del complejo de cambio
 π : Succión osmótica
 γ : Densidad
 γ_d : Densidad seca
 γ' : Densidad húmeda
 γ_i : Coeficiente de actividad termodinámica de la especie acuosa i.
 ρ : Densidad aparente
 λ_m : Coeficiente de actividad termodinámica
 ψ : Succión total
 τ : Tortuosidad
 τ_n : Porosidad efectiva
 α : Dispersividad
 $\Sigma C.E.$: Sumatorio de cationes intercambiables



1. Introducción



1. INTRODUCCIÓN.

La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro del proyecto de investigación I+D con el título “La difusión de contaminantes en las barreras de vertederos urbanos y su evolución en el tiempo”, financiado por el Ministerio de Medio Ambiente (A113/2007/3-02.6). Dicho proyecto se ha llevado a cabo en colaboración con la empresa Geotecnia y Cimientos S.A., el grupo de geotecnia del Centro de Experimentación de Obras Públicas (CEDEX), el grupo de Sensores y Análisis Instrumental de la Universidad Autónoma de Madrid y el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC). El objetivo principal del citado proyecto de investigación ha sido evaluar la función hidromecánica (impermeabilización y sellado) y físico-química (contención), y su evolución temporal (longevidad) de las barreras de arcillas naturales o geosintéticas, interpuestas como elementos de sellado en vasos de vertido de residuos urbanos.

Los trabajos más relevantes llevados a cabo en el Departamento de Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid incluidos en el proyecto, han sido:

- Evaluación experimental del comportamiento de arcillas naturales frente a lixiviados, mediante la elaboración de ensayos a microescala (Cuevas y col., 2011; de Soto y col., 2007; de Soto, 2010), ensayos a macroescala en columnas de 0,5 m de altura (Cuevas y col., 2008; Hervás y col., 2010; Cuevas y col., 2011) y sondeos en vertederos antiguos de distintos puntos de España (Regadío y col., 2007).
- Evaluación experimental del comportamiento de diferentes mezclas (arena + bentonita) frente a la difusión de NH_4^+ y Cl^- (Ruiz y col., 2009; Ruiz y col., 2010).
- Modelación de los procesos geoquímicos que tienen lugar en los vertederos de residuos urbanos (Cuevas y col., 2011).

Con anterioridad a este proyecto, en el periodo 2004-2007, la empresa GEOCISA en colaboración con la Universidad Autónoma de Madrid (UAM) y el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX) realizaron un proyecto I+D+i sobre la “Evaluación del Comportamiento de Arcillas Frente a Lixiviados de Vertederos Urbanos”, en el que se dieron los primeros pasos para investigar y determinar la manera en que los lixiviados producidos en un vertedero urbano pueden afectar a la estabilidad de las arcillas instaladas como barrera geológica. Este objetivo se alcanzó mediante la realización de una serie de ensayos en columnas de 50 cm de espesor de arcilla, compactadas de acuerdo con los requisitos de densidad y humedad preestablecidos en la legislación actual, las cuales fueron sometidas a la acción del contacto continuado de distintos tipos de lixiviados.

Los resultados de este proyecto pusieron de manifiesto algunas incertidumbres en relación con las condiciones de contorno que se emplearon en la ejecución de los ensayos como presencia de luz, mantenimiento de la compactación, etc. Por tanto, se hizo necesaria la realización de nuevos ensayos de laboratorio donde hubiera un mayor control de las condiciones de contorno a las que estaban sometidas las probetas y de este modo, poder predecir el comportamiento de los materiales frente a disoluciones

altamente salinas como los lixiviados. El planteamiento de esta Tesis Doctoral completa la realización e interpretación de experimentos a pequeña escala que permitan comprender el comportamiento observado en las columnas de 50 cm.

En resumen, esta línea de investigación surge con la necesidad de estudiar parámetros críticos acaecidos en el complejo sistema de un vertedero de residuos urbanos (RU) donde se acoplan procesos tanto mecánicos como geoquímicos. El emplazamiento adecuado para este tipo de instalaciones está condicionado por varios factores, como por ejemplo, la selección de un terreno geológicamente adecuado. Es decir, un material impermeable que asegure la atenuación de los contaminantes y que ayude a prevenir la migración de los lixiviados hacia zonas subterráneas.

Desde el punto de vista mineralógico, los materiales más adecuados son los que contienen minerales del grupo de la arcilla debido a sus propiedades físico-químicas (Czurda, 2006). Sin embargo, no todos los minerales del grupo tienen las mismas características y por lo tanto, no se pueden comportar de igual manera al estar en contacto con los lixiviados de un vertedero. De ahí la necesidad de estudiar los diferentes tipos de arcilla y determinar los más idóneos para estos emplazamientos.

A continuación, se expone una breve introducción de la situación actual de los emplazamientos destinados al almacenamiento definitivo de los de los RU, las reacciones geoquímicas más importantes que tienen lugar en la base de los vertederos, el transporte de los solutos a través de las arcillas compactadas y la necesidad de realizar modelos numéricos que simulen tanto el transporte de solutos como las reacciones geoquímicas más importantes.

1.1. Vertederos de Residuos Urbanos.

En general, el emplazamiento de los RU se localiza dentro de los vertederos destinados al almacenamiento definitivo de los residuos no peligrosos. Consisten en instalaciones permanentes en las cuales se almacenan los residuos urbanos para su control y estabilización. Es necesario que dichos emplazamientos estén impermeabilizados y drenados con el fin de recoger los gases y lixiviados generados a lo largo de la vida de los vertederos (Figura 1.1).

Los vertederos actuales son modernas instalaciones de almacenamiento de residuos cada vez más sofisticadas (Bagchi, 2004; Committee to Assess the Performance of Engineered Barriers, 2007), sustentadas en la utilización de barreras de ingeniería compuestas a base de capas minerales (suelos, arcillas) y geosintéticas (materiales poliméricos y mixtos) (Koch, 2002; Zanzinger y col., 2002; Bagchi, 2004; Czurda, 2006). Su función es el aislamiento de los residuos, la prevención del flujo de contaminantes y la reducción de su peligrosidad mediante procesos de atenuación natural. Estos procesos están ligados tanto a los mecanismos de retención como a la transformación química y degradación de los compuestos tóxicos. Las barreras de ingeniería, dispuestas para conseguir aislar los residuos y efluentes peligrosos de los seres humanos y de los ecosistemas, se han usado al menos desde hace 40 años (Committee to Assess the Performance of Engineered Barriers, 2007). Durante este tiempo se han introducido nuevos materiales, a la vez, que modelos numéricos para predecir el transporte de contaminantes.

El Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, regula la eliminación de residuos mediante el depósito en vertedero en España. En dicho Real Decreto, se delimitan los criterios técnicos para el diseño, construcción, explotación, clausura y mantenimiento de los vertederos.

La protección del suelo y de las aguas subterráneas en el entorno del vertedero debe llevarse a cabo mediante la combinación de una barrera geológica y de un revestimiento artificial situados ambos en la base del vertedero, sobre los que se van a depositar los futuros residuos urbanos (Figura 1.1). Para asegurar la impermeabilización de la zona, la barrera geológica natural debe tener una permeabilidad de $K \leq 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$ y un espesor mayor o igual a un metro. En el caso de que la barrera geológica natural no cumpla dichas condiciones, se debe complementar mediante la colocación de una barrera mineral artificial de un espesor no inferior a 0,5 metros.

Además de esta impermeabilización de la base del vertedero, existen otra serie de barreras en la parte superior y lateral del vaso de vertido (Figura 1.1). El conjunto de todas las barreras ofrecen un aislamiento efectivo porque confinan los residuos y limitan el transporte de contaminantes, evitando, de este modo, la llegada a las aguas subterráneas, lo que puede causar serios problemas en la salud humana. Este aislamiento es el resultado de la baja porosidad, baja conductividad hidráulica (Rowe y col., 1995), bajo coeficiente de difusión de los solutos y una alta capacidad de retención iónica de las arcillas (Gera y col., 1996; Bourg y col., 2003).

Las barreras de ingeniería emplean diversos mecanismos funcionales para contener los residuos y sus efluentes. Se pueden clasificar como resistivas, capacitivas, de extracción o de advección (Committee to Assess the Performance of Engineered Barriers, 2007). Las barreras resistivas sustentan la contención en su resistencia frente al transporte advectivo (barreras impermeables) o frente al transporte difusivo de los contaminantes (membranas semipermeables) (Whitworth y Ghazifard, 2009; Kang y Shackleford, 2010). Las barreras capacitivas retienen los contaminantes por mecanismos de adsorción, reacciones redox y reacciones de precipitación. Éstas, normalmente, requieren propiedades funcionales complementarias, como son la impermeabilidad, la reactividad (transformación de contaminantes en sustancias no tóxicas) o el potencial de extracción (evapotranspiración o posibilidad de advección invirtiendo el gradiente hidráulico).

Las barreras de arcilla se fundamentan en la combinación de las propiedades de resistencia y capacidad de retención de agua y solutos (Madsen, 1998; Czurda, 2006; Karnland y col., 2006; Gates y col., 2009; Kaufhold y col., 2010). La reactividad de los materiales arcillosos depende de múltiples factores que incluyen el tipo de filosilicato mayoritario, su superficie específica, la presencia de minerales y fases accesorias con reactividad específica (materia orgánica, minerales carbonatados, óxidos de hierro, etc.) o el contenido en sales solubles. Por ejemplo, la presencia de compuestos orgánicos maduros característicos de pizarras con illita y clorita, favorecen la retención de hidrocarburos (Gullik y col., 1996). Sin embargo, la incorporación de esmectita (bentonitas) mejora la adsorción de compuestos solubles en agua. Complementariamente, los óxidos de hierro (III) o la presencia de pequeñas cantidades de sulfato favorecen la atenuación natural (oxidación) de compuestos orgánicos

solubles, mediante su reducción disimilatoria activada por microorganismos (Christensen y col., 2001), además de contribuir a la adsorción y coprecipitación de iones de metales pesados como carbonatos, óxidos y sulfuros (Castelló y col., 2008).

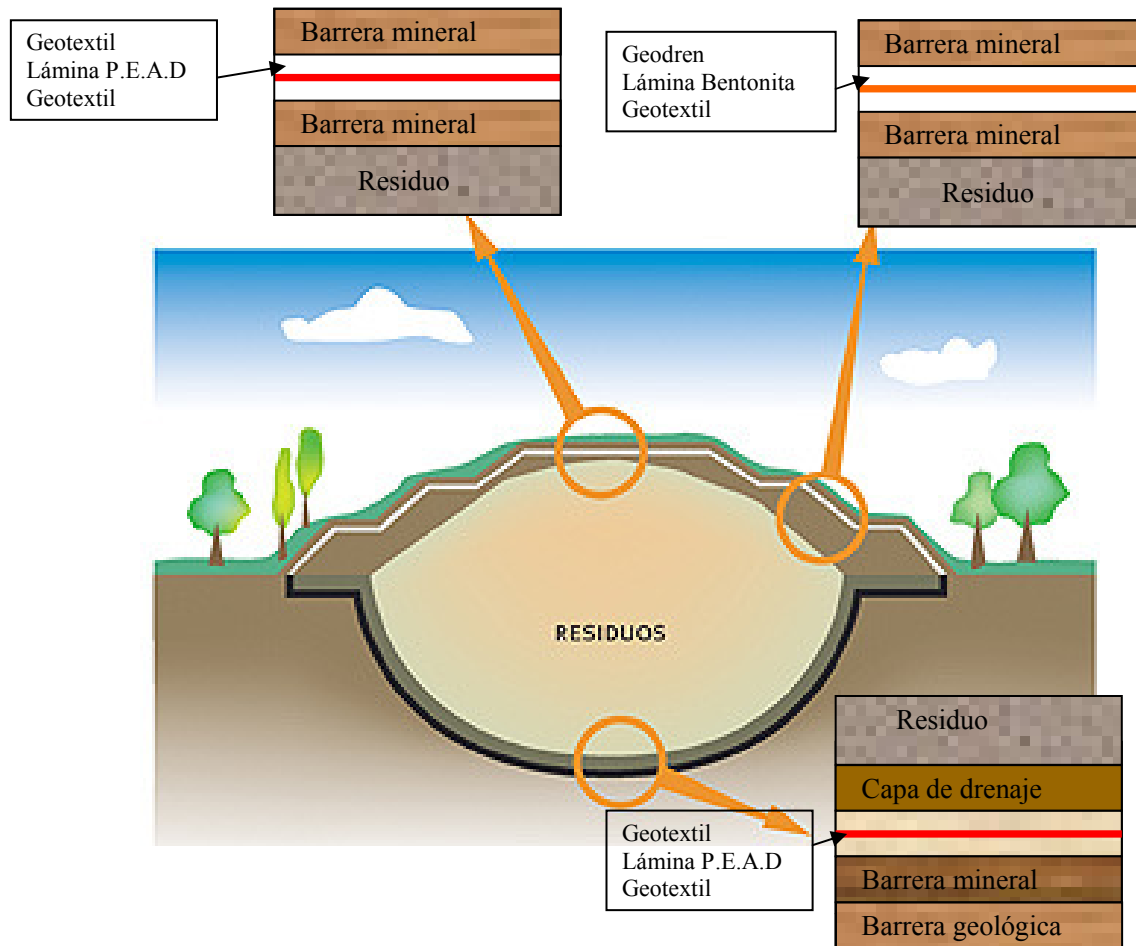


Figura 1.1: Barrera geológica natural y lámina artificial en los vertederos de residuos urbanos (Modificada de: <http://www.rivas-d.com/portada.htm>).

El mantenimiento a medio y largo plazo de la resistencia de las barreras depende de la compatibilidad química entre los lixiviados y el tipo de arcilla. Los solutos inorgánicos en concentraciones altas influyen en la conductividad hidráulica de las barreras arcillosas al producir cambios en la fábrica del suelo y en las fuerzas interpartícula. La incorporación masiva de NH_4^+ en las posiciones de intercambio catiónico de las esmectitas ayudan al colapso y agregación irreversible en estas arcillas a largo plazo (Hervás y col., 2010). De forma general, el incremento en la concentración y en la valencia del catión para las sales disueltas en el lixiviado, o el descenso del pH causan la floculación y limitan el hinchamiento de los filosilicatos expandibles (esmectitas), generando aumento importante de la permeabilidad (Mitchel y Madsen, 1987). Este efecto puede corregirse, al menos a corto plazo, con la adición de filosilicatos de alta superficie específica como la sepiolita o bentonitas saponíticas (Guney y col., 2008; Ruiz y col., 2010).

Con el fin de asegurar el aislamiento de los residuos se sigue el criterio multibarrera, es decir, la existencia de barreras independientes que suman criterios de seguridad. Estas barreras deben asegurar el retardo de la migración de los contaminantes y garantizar la longevidad del emplazamiento y se pueden clasificar en (Billitewski y col., 1997; Christensen y col., 2010):

- Barrera 1: Preprocesado del residuo. Se deben limitar los tipos de residuos aceptados en el vertedero (según el tipo de instalación) e incluso puede ser necesario un preprocesado de los mismos.
- Barrera 2: Barrera geológica, hidrogeológica y geográfica. El vertedero debe estar alejado de recursos de aguas subterráneas o superficiales y además, emplazarse sobre un sustrato que asegure la atenuación de contaminantes y que sea mecánicamente estable para evitar daños físicos de la instalación. Por otro lado, debe existir una buena red de drenaje natural en la parte inferior del vertedero que ayude a la evacuación de los lixiviados.
- Barrera 3: Cubrimiento de la base. Se debe instalar un sistema de drenaje efectivo que complemente el drenaje natural y permita la recogida del lixiviado producido. El diseño de esta red de drenaje y su correcta construcción son fundamentales.
- Barrera 4: Cubrimiento superior. Dicha cobertura ha de ser correctamente diseñada y construida.
- Barrera 5: Conocimiento de los procesos químicos, físicos y biológicos que tienen lugar en el vertedero.
- Barrera 6: Uso adecuado, mantenimiento y monitorización del vertedero a largo plazo. Son fundamentales los siguientes aspectos: monitorización continua de los lixiviados (pudiendo detectarse un funcionamiento incorrecto del vertedero), operar el vertedero de manera que se favorezcan los procesos de estabilización de los materiales depositados, monitorización continua de las aguas subterráneas circundantes para verificar que no existen fugas de lixiviado hacia los acuíferos cercanos.
- Barrera 7: Plan de Emergencia. Se ha de preparar un plan de emergencias que minimice los daños causados en caso de fugas de lixiviado o comportamiento inesperado del vertedero.

En el caso de las barreras 2, 3, 4 y 5 se hace necesaria la realización de experimentos de transporte de solutos a través de diferentes materiales arcillosos que permitan obtener parámetros para la modelización del comportamiento geoquímico de dichas arcillas y de ese modo conocer los procesos ocurridos en dichas instalaciones.

Los lixiviados son los residuos líquidos generados por la infiltración de agua a través del vertedero en la etapa de explotación y por la degradación de la materia orgánica (Renou y col., 2008; Christensen y col., 2010). Los lixiviados presentan las siguientes características (Rowe y col., 1995; Pivato y Raga, 2006; Renou y col., 2008):

- Valores de pH próximos a 6 para los vertederos jóvenes y más básicos (~9) para los vertederos maduros.
- Elevadas concentraciones de solutos inorgánicos (especialmente NH_4^+ y NaCl).

- Concentraciones variables de solutos orgánicos como ácidos orgánicos de bajo peso molecular, mezclado con fases no acuosas emulsionadas o partículas en suspensión de carácter orgánico.

Las características de un lixiviado de RU dependen de un gran número de factores entre los que se incluyen la composición de la basura, la edad de la misma, la tecnología del vertedero, las condiciones climáticas de la zona y la formación geológica del área (Chian y DeWalle, 1977; Vadillo y col., 1999; Christensen y col., 2001; Williams, 2005; Renou, y col., 2008). Un ejemplo de las relaciones es la fuerte vinculación encontrada entre la composición mineralógica de la arcilla y la atenuación del lixiviado, más concretamente la atenuación del NH_4^+ (National Groundwater and Contaminated Land Center, 2003; Manning y Hutcheon, 2004).

Los lixiviados presentan una importante concentración de materia orgánica que es degradada por la acción de los microorganismos, lo que se produce en cinco etapas sucesivas: hidrólisis/degradación aeróbica, hidrólisis y fermentación, acetogénica, metanogénica y oxidación (Williams, 2005).

En la etapa de hidrólisis/degradación aeróbica, la degradación de la materia orgánica se produce en presencia de oxígeno, por tanto, los microorganismos existentes en esta etapa son de tipo aeróbico, los cuales, a partir del oxígeno disponible y una porción de la materia orgánica producen hidrocarburos simples, dióxido de carbono, agua y calor (Figura 1. 2). La duración de esta etapa es de días o semanas, en función de la cantidad de oxígeno disponible, lo que depende de la cantidad de aire atrapado entre los residuos, el grado de compactación de los mismos y lo rápido que se haya producido el proceso de sellado del vertedero. Es una etapa exotérmica donde se pueden alcanzar temperaturas de 60-70°C (Owen y Manning, 1997; Kjeldsen y col., 2002; Williams, 2005).

La segunda y tercera etapa (hidrólisis y fermentación y acetogénesis) se caracterizan por la ausencia de oxígeno, por tanto, los microorganismos de estas etapas son de tipo anaeróbico. Los carbohidratos, las proteínas y los lípidos son hidrolizados a azúcares que son, posteriormente, transformados en dióxido de carbono, hidrógeno, amonio y ácidos orgánicos (Figura 1.2). El lixiviado generado en esta etapa contiene altas concentraciones de nitrógeno amoniacal y el principal ácido orgánico es el acético. Además, si las concentraciones de SO_4^{2-} son elevadas, tiene lugar la degradación de la materia orgánica por sulfato-reducción bacteriana, de tal forma que se consume el anión sulfato y el acetato disponible para dar lugar a H_2S (Owen y Manning, 1997; Kjeldsen y col., 2002; Williams, 2005). La presencia de ácidos orgánicos genera una solución ácida que puede llegar a pH inferiores a 4.

La metanogénesis corresponde con la etapa final de la degradación anaeróbica del lixiviado, donde los microorganismos metanogénicos convierten el CH_3COO^- y H_2 generados en las etapas anteriores, en gases como CH_4 (60% del gas generado) y CO_2 (40%) (Figura 1.2). Por tanto, en esta etapa disminuye la concentración de los ácidos orgánicos y aumenta el pH del lixiviado (Williams, 2005). La duración de las últimas etapas puede llevar varios años y representar lapsos temporales esenciales en la generación y estabilización de los lixiviados.

En la última etapa, la oxidación, nuevos organismos, esta vez aeróbicos, transforman el metano residual en dióxido de carbono y agua (Figura 1.2) (Kjeldsen y col., 2002; Williams, 2005; Renou y col., 2008).

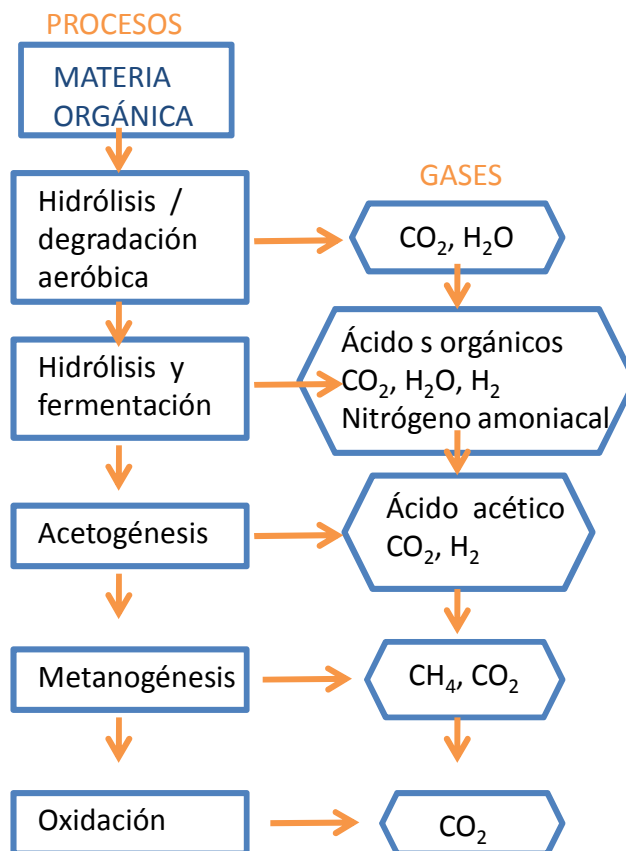


Figura 1.2: Etapas de degradación de la materia orgánica en los vertederos. (Modificada de: Williams, 2005).

A continuación se presenta una tabla resumen del estudio de lixiviados correspondiente a vertederos de distintas partes del mundo (Tejero y col., 1991; Owen y Manning, 1997; Vadillo y col., 1999; Meju, 2000; Çeçen y Çakiroğlu, 2001; El-Fadel y col., 2002; Nanny y Ratasuk, 2002; Tatsi y Zouboulis, 2002; Marttinen y col., 2003; Chofqi y col., 2004; Statom y col., 2004; Zaïri y col., 2004; Mohammadzadeh y col., 2005; Banar y col., 2006; Mor y col., 2006; Lobo y Tejero, 2007; Spagni y col., 2007; Sanchez-Chardi y Nadal, 2007; Shouliang y col., 2008; Kulikowska y Klimiuk, 2008; Renou y col., 2008; Salem y col., 2008; Swati y col., 2008; Depountis y col., 2009; Morillas y col., 2009). Se han recogido la media de los valores de algunos parámetros de interés, como pH, conductividad, Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), DBO/DQO, NH_4^+ y Cl^- . Gracias a estos estudios se puede clasificar a los lixiviados en tres grandes grupos dependiendo de la edad del vertedero al que pertenecen: jóvenes (0 – 5 años), mediana edad (5 – 10 años) y viejos (> 10 años) (Renou y col., 2008).

Tabla 1.1: Composición de lixiviados (valores medios).

Edad del vertedero	pH	Conductividad (ms/cm)	DBO (mgO ₂ /l)	DQO (mgO ₂ /l)	DBO/DQO	NH ₄ ⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)
Joven	7,0	15,6	13001	25150	0,49	3473,2	3467,87
Media edad	7,4	17,9	2621	7514	0,67	2165,5	3486,66
Viejo	7,7	13,2	2181	6409	0,24	776,2	3371,50
Edad del vertedero	Redox (mv)	Temperatura (°C)	Sólidos en suspensión (mg/l)		Sólidos disueltos (mg/l)		
Joven	60	19,0	1888		16204		
Media edad	85	22,8	772		32260		
Viejo	208	16,1	704		6804		

Como se aprecia en la Tabla 1.1, los parámetros DBO, DQO, NH₄⁺ y conductividad presentan valores más altos en los lixiviados procedentes de vertederos jóvenes que en los de más de 10 años. Por el contrario, pH y potencial redox, aumentan con la edad del vertedero. Las concentraciones de Cl⁻ se mantienen constantes. (Tabla 1.1).

El parámetro DBO/DQO es utilizado como indicador de la fase de degradación de la materia orgánica en la que se encuentra el lixiviado (Kjeldsen y col., 2002; Renou y col., 2008). Los valores altos de esta relación corresponden con lixiviados de las etapas anaeróbicas iniciales mientras que valores más bajos se vinculan con la etapa metanogénica de la degradación de los lixiviados (Tabla 1.1).

Para finalizar esta introducción sobre los RU se debe destacar que los contaminantes presentes en los lixiviados se pueden clasificar en cuatro grandes grupos: macrocomponentes inorgánicos, materia orgánica disuelta, compuestos orgánicos xenobióticos y metales pesados.

Los macrocomponentes inorgánicos se detectan en altas concentraciones y juegan un papel muy importante en reacciones redox: NH₄⁺, Cl⁻, K⁺, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ y Mn²⁺ (Christensen y col., 2001; Kjeldsen y col., 2002). La concentración de estos iones está en función de la fase de degradación de la materia orgánica. Por ejemplo, el Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ y Mn²⁺, ostentan bajas concentraciones en la etapa metanogénica debido a los altos pH característicos de esta fase de degradación de la materia orgánica y el SO₄²⁻ también se sitúa en bajas concentraciones en la misma etapa debido a los procesos de sulfato-reducción (Kjeldsen y col., 2002). El catión mayoritario presente en los lixiviados es el NH₄⁺, siendo detectado incluso en vertederos antiguos de más de 50 años de edad (Kjeldsen y col., 2002; Kulikowska y Klimiuk, 2008; Renou y col., 2008). En cuanto a los aniones, el Cl⁻ es el anión mayoritario, ya que se detectan altas concentraciones del mismo durante toda la vida del vertedero (Tabla 1.1)

La materia orgánica disuelta en un lixiviado está compuesta por una gran variedad de productos de degradación orgánica que van desde ácidos volátiles (acético, propiónico y butírico) hasta ácidos fúlvicos y compuestos húmicos (Christensen y col., 2001; Kjeldsen y col., 2002; William, 2005). En la degradación de la materia orgánica se produce la destrucción de polímeros seguida de una fermentación, para generar acetato (Owen y Manning, 1997), por dicha razón, los ácidos orgánicos de bajo peso molecular son los mayoritarios en lixiviados maduros.

Los compuestos orgánicos xenobióticos más comunes son los del grupo de los hidrocarburos monoaromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno) e hidrocarburos halogenados (Christensen y col., 2001; Kjeldsen y Christensen, 2001). Estos compuestos orgánicos han sido ampliamente estudiados debido a su efecto nocivo en ecosistemas acuáticos y su facilidad de determinación en matrices como la de los lixiviados (Kjeldsen y col., 2002).

Por último, los metales pesados suelen encontrarse en bajas concentraciones debido a los altos pH de los lixiviados (Christensen y col., 2001; Kjeldsen y col., 2002), incluso a concentraciones más bajas que las exigidas por los estándares de agua potable de Estados Unidos de América (Kjeldsen y col., 2002). Solo en el caso de lixiviados jóvenes, donde los pH son más bajos, puede existir una mayor concentración de metales pesados debido al alto grado de solubilidad de los mismos a esos pH, causados por la producción de ácidos orgánicos (Kulikowska y Klimiuk, 2008). Las fases más comunes que controlan la solubilidad de Cu, Zn, Pb, Cd y Fe son malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), smithsonita (ZnCO_3), cerusita (PbCO_3), otavita (CdCO_3) y siderita (FeCO_3), respectivamente (Mostbauer, 2003).

En la realización de esta Tesis Doctoral se han utilizado varios lixiviados de diferente pH y composición química. Incluyendo, un lixiviado ácido correspondiente a un lixiviado de la etapa acetogénica de la degradación de la materia orgánica y un lixiviado de pH básico con las características de un lixiviado maduro (<10 años), característico de la fermentación metanogénica (Ferry, 1992), con altas concentraciones de NH_4^+ y Cl^- y con predominio de ácidos orgánicos de bajo peso molecular (principalmente CH_3COO^-) (Owen y Manning, 1997). No se le han incorporado metales pesados, debido a la estabilidad de los mismos a pH básicos (Christensen y col., 2001; Kjeldsen y col., 2002).

1.2. Las arcillas.

El término arcilla hace referencia a la composición mineralógica de los materiales. Los minerales de la arcilla son filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y tamaño de partícula. En este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a $2\mu\text{m}$. Así todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de partícula, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) pueden ser considerados materiales arcillosos cuando están incluidos en un sedimento y su tamaño no supera $2\mu\text{m}$ (Grim, 1968; Velde, 1992; Dana, 1997; Drever, 1997; Sposito y col., 1999; Bergara y Lagaly, 2006; Murray, 2006).

Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que, en su mayor parte, coinciden con productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan (Grim, 1968; Velde, 1992; Drever, 1997).

Las aplicaciones de estos minerales o de estas mezclas mineralógicas en el campo ambiental resultan variadas: depuración de líquidos, absorción de olores, aislamiento de residuos industriales, etc.

En esta Tesis Doctoral, las arcillas objeto de estudio son arcillas convencionales cuyo uso es fundamentalmente la fabricación de cerámicas estructurales o de construcción. En su composición predominan filosilicatos de tipo illita o caolinita, con cantidades menores de filosilicatos de los grupos esmectita y clorita.

1.2.1. Illita y caolinita como patrones estructurales de los filosilicatos en tamaño arcilla.

Tanto la caolinita como la illita son minerales de la arcilla muy frecuentes. Representan a las dos estructuras principales de los filosilicatos: los filosilicatos 1:1 y los filosilicatos 2:1. Ambos están constituidos por estructuras laminares donde el óxido de silicio se polimeriza en dos dimensiones formando lo que se conoce como capas tetraédricas. Los oxígenos situados en los vértices de los tetraedros (no coordinados con otro átomo de silicio), forman parte del entorno de coordinación octaédrico de otro tipo de átomos, generalmente aluminio, magnesio y hierro (Grim, 1968; Drever, 1997; Sposito y col., 1999; Brigatti y col., 2006).

La estructura 1:1 consiste en la alternancia de una capa tetraédrica (T) y otra octaédrica (O) (T-O..T-O) (alumínica en el caso de la caolinita (Figura 1.3)). Mientras que la estructura 2:1 consiste en la repetición de una estructura en la que dos capas tetraédricas, enfrentadas por los vértices de oxígeno no compartidos entre silicios, atrapan átomos de Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} o Fe^{3+} (T-O-T...T-O-T).

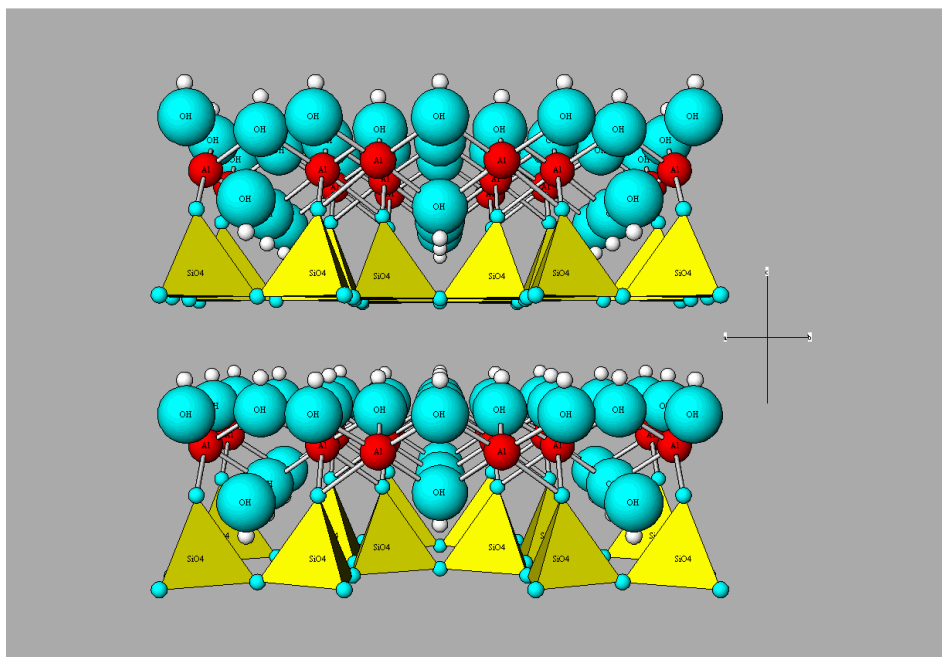


Figura 1.3: Repetición de dos unidades estructurales 1:1 de caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$).

En el caso de la illita, parte del Si^{4+} de la capa tetraédrica está sustituido por Al^{3+} . Esto hace que se genere un defecto de carga permanente que se compensa normalmente con la intercalación de K^+ entre las láminas T-O-T (Figura 1.4), siendo la dimensión de esta estructura en la dirección c de 10 Å o ligeramente inferior. En caso de aumentar mucho el tamaño de los cristales, se hablaría de micas.

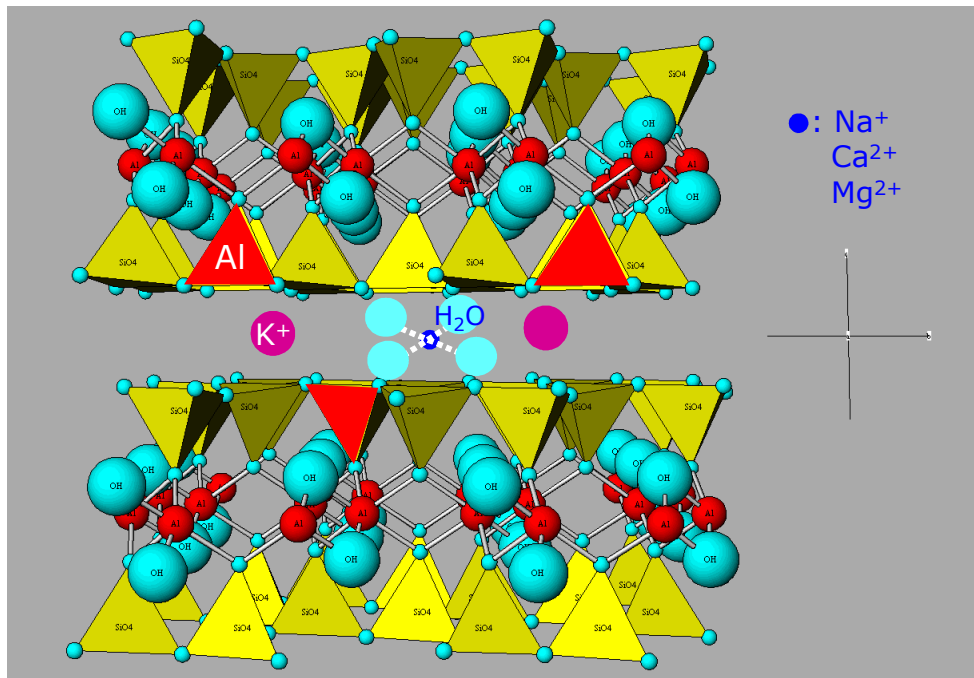


Figura 1.4: Esquema de la estructura de los filosilicatos 2:1 comparando la illita (K^+) con las esmeclitas (caso de la beidelita con Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} como cationes hidratados intercambiables).

Desde un punto de vista de la química de las superficies existe una diferencia notable entre caolinita e illita. Los cristales de illita se unen de forma iónica mediante la compensación de carga que ejerce el K^+ entre dos láminas. Sólo existen superficies hidroxiladas en los bordes de los cristalitos perpendiculares a las láminas. En el caso de la caolinita existen interacciones de fuerzas de Van der Waals entre los hidroxilos que terminan la capa octaédrica, O, y la siguiente capa tetraédrica, T.

Dependiendo del grado de sustitución que exista de Al^{3+} por Si^{4+} en la illita, el defecto de carga puede ser de diferente magnitud, llegando el caso de que la atracción en la lámina por el K^+ sea lo suficientemente débil como para poder intercambiarse con otro catión disuelto en el agua en los poros circundantes. Esto da lugar a cierta capacidad de intercambio de cationes interlaminares.

En el caso de la caolinita sólo intercambia iones si el pH de la suspensión es suficientemente ácido (las terminaciones de hidroxilos se pueden protonar y cargarse positivamente (adsorben aniones); o carácter básico (se desprotona el hidroxilo y se carga la superficie en signo negativo: puede adsorber cationes)). Esto último no es frecuente ya que la caolinita no es estable en ambientes básicos que se caracterizan por tener concentraciones altas de sílice. Las condiciones de pH básicas favorecen la formación de filosilicatos con mayor proporción de silicio como los 2:1. En cualquier caso, la caolinita ostenta una carga superficial cuyo signo y magnitud depende del pH, mientras que la illita presenta carga permanente, aunque está contrarrestada por cationes fijos que no se pueden reemplazar. Su capacidad de interacción (adsorción de iones) depende de la magnitud del área superficial y no tiene tanta dependencia con el pH como la caolinita (Brigatti y col., 2006).

1.2.2. La esmectita como patrón de las reacciones superficiales de los minerales de la arcilla.

Si el grado de sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} en una estructura de tipo ilita es muy bajo, la atracción de las láminas por los cationes interlaminares se debilita. Esto posibilita que entren otros cationes solvatados con moléculas de agua. Estos cationes son intercambiables por otros en disolución (Figura 1.4). Si predominan este tipo de superficies interlaminares en el mineral, éste filosilicatos se clasifica dentro de otro grupo denominado grupo de las esmectitas, que experimentan aumento de volumen cuando se hidratan (componentes hinchables). Estos minerales, dado el incremento importante de superficie reactiva ligada a la región interlaminar, intensifican en los materiales arcillosos la capacidad de intercambiar cationes y confiere plasticidad y capacidad de hinchamiento. La propiedad está estrechamente ligada con la baja permeabilidad de los materiales y por tanto, es de gran importancia en la función de barrera que ejercen los materiales arcillosos (Grim, 1968; Brigatti y col., 2006; Murray 2006).

Las propiedades de las arcillas del grupo de la esmectita justifican la definición de los minerales de la arcilla como materiales porosos “nanoestructurados” con espacios interlaminares confinados. Esto hace que, desde el punto de vista de sus propiedades funcionales, sean de interés para muchos campos científicos (Adams y McCabe, 2006; Carretero y col., 2006; Churchman y col., 2006; Czurda, 2006; Harvey y Lagarly, 2006; Murray, 2006; Nir y col., 2006; Pusch, 2006; Ruiz-Hitzky y Van Meerbeek, 2006). Como prueba de ello se puede elaborar una tabla en la que se indican disciplinas científicas y algunos ejemplos de aplicaciones de estos minerales (Tabla 1.2).

Tabla 1.2: Ejemplos de disciplinas y aplicaciones en las que intervienen minerales de la arcilla.

Disciplina	Ejemplos de aplicación
Química Analítica	Intercambio catiónico, cromatografía, filtración, decoloración
Físicoquímica	Soportes de nucleación
Química industrial	Catálisis, absorbentes, detergentes, pinturas, adhesivos, aditivos para papel, espesantes, lubricantes
Ciencias ambientales	Purificación de aguas, tratamiento de lodos, barreras químicas y de impermeabilización.
Ciencia de materiales	Cerámicas, cementos, fibras, composites
Petroquímica, Geología, Edafología	Extracción de petróleo, cracking, emulsiones, flotación, porosidad.
Farmacia, Alimentos, Piensos, productos de consumo	Vehículo de principios activos, clarificación de bebidas, cosméticos

El papel clave que juegan las arcillas como coloides surge de la enorme superficie de contacto (interfase) entre las partículas y otra fase, gaseosa o líquida (Lagaly, 2006). Las interacciones entre las dos fases pueden ser de carácter físico (adsorción de gases o absorción de líquido en los poros) o químico (interacción de especies químicas con lugares específicos en la superficie).

Desde el punto de vista tecnológico y ambiental es de especial importancia la interacción de las partículas con el agua y los solutos de la disolución acuosa (Pusch, 2006). La interacción con el agua marca el comportamiento de estos materiales en cuanto a propiedades como la viscosidad de suspensiones, la plasticidad, y el hinchamiento. La interacción con la disolución acuosa implica hablar de la adsorción-retención de especies acuosas como mecanismo esencial para describir el transporte de solutos (contaminantes) en el suelo. No obstante, para explicar cualquiera de las propiedades aludidas no se puede soslayar la interacción entre el agua, los solutos y las propias características de la química superficial de las partículas. A continuación se resumen los parámetros y mecanismos más relevantes que marcan el comportamiento físico-químico de las arcillas.

1.2.3. Tamaño y forma de las partículas: porosidad y superficie específica de los minerales de la arcilla.

El origen del pequeño tamaño de partícula de los filosilicatos se encuentra en la distorsión que se produce en el acoplamiento entre las capas tetraédrica y octaédrica, lo que no permite un desarrollo normal del crecimiento cristalino. La distorsión se minimiza cuando existe un alto grado de sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} en la capa tetraédrica, tanto para estructuras dioctaédricas como para estructuras trioctaédricas. Este hecho explica el desarrollo cristalino de las micas. Por otra parte, los filosilicatos, presentan un elevado grado de heterogeneidad en cuanto a su composición química en la escala de la estructura laminar. La mayor parte de ellos se originan en la alteración superficial de las rocas y reflejan la propia heterogeneidad del entorno mineralógico donde se formaron, lo que limita el crecimiento cristalino pudiendo alcanzar una fase homogénea (Grim, 1968; Brigatti y col., 2006).

Las partículas elementales o cuasicristales de arcilla consisten en un apilamiento coherente de estructuras laminares básicas, 1:1 ó 2:1. El número de láminas apiladas oscila entre una y varias decenas. Las partículas de arcilla al menos desarrollan una dimensión en el rango coloidal que suele coincidir con el espesor de los apilamientos, de forma que sus hábitos presentan una gran asimetría y se manifiestan como fibras, cristales tabulares o cristales laminares (Figura 1.5).

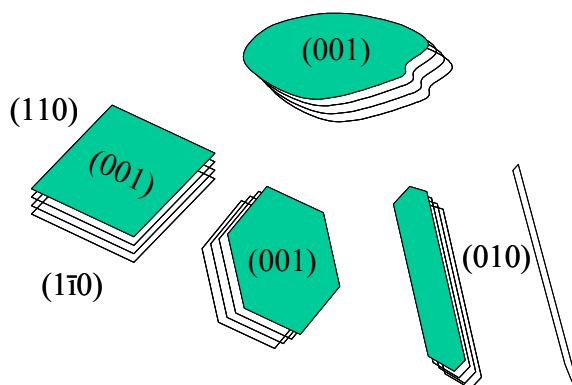


Figura 1.5: Hábitos comunes en los filosilicatos.

Las partículas de arcilla forman agregados que se distinguen por la forma y el ordenamiento de las partículas que los forman, así como por su disposición espacial,

que determina la microestructura de las arcillas. De esta manera se distinguen tres tipos de poros (Figura 1.6) (Touret y col., 1990; Ramírez, 2000):

- Microporos (entre 5 y 10Å): Intracristalinos o poros dentro de las láminas estructurales.
- Mesoporos (entre 10 y 500Å): Interpartícula o definidos por las láminas estructurales.
- Macroporos (> 500Å): Interagregados o correspondientes a los espacios vacíos que dejan los agregados.

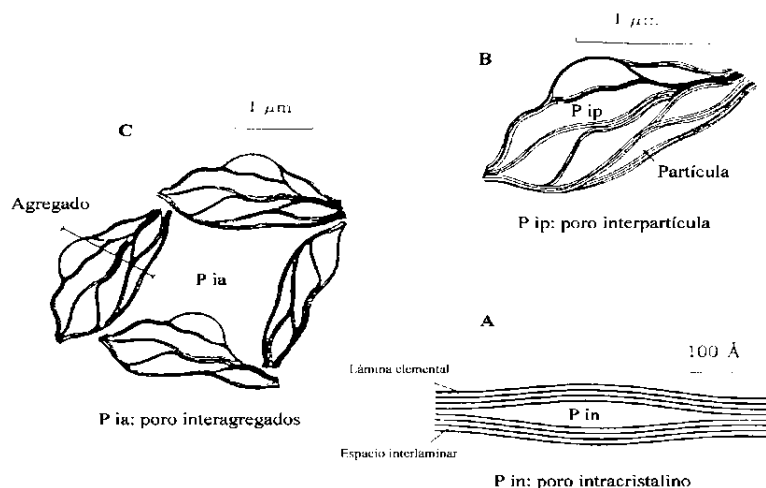


Figura 1.6: Tipos de poros en arcillas. A: Detalle de una partícula formada por 8 láminas estructurales. B: Detalle de un agregado formado por la asociación de varias partículas. C: Representación esquemática de una asociación de agregados (Touret y col., 1990; Modificada por: Ramírez, 2000)

Los poros intracristalinos son característicos de las esmectitas ya que dentro de las arcillas son las únicas que contienen cationes hidratados en la región interlaminar. Esto permite su intercambio por otros cationes en disolución acuosa y el acceso de gases o de moléculas polares a la región interlaminar. En el caso de la sepiolita existen poros intracristalinos asociados a los canales estructurales paralelos al desarrollo de las fibras. Sin embargo, el acceso a estos canales es mucho más limitado (Bourg y col., 2003; Murray, 2006; Pusch, 2006).

En función de la distribución y naturaleza de los poros se definen dos tipos de superficie en las arcillas: superficie interna y superficie externa. La primera limita los poros intracristalinos mientras que la segunda es la porción de superficie asociada a los poros interpartícula (Bourg y col., 2003; Michot y Vilieras, 2006). En la práctica, la suma de las dos equivale a la superficie total.

La superficie interna oscila entre 800 y 1000 m²/g para esmectita y sepiolita, respectivamente. La superficie externa, es más pequeña y varía generalmente entre 20 y 80 m²/g para caolinita, ilita y esmectita, y entre 150 y 300 m²/g para paligorskita y sepiolita. No obstante, en materiales constituidos por esmectitas trioctáedricas de tipo estevensita o saponita se pueden medir superficies externas hasta de 300 m²/g. El área superficial externa se mide generalmente por adsorción física de N₂ gas.

Las partículas de arcilla pueden exponer dos tipos de superficies: la superficie basal asociada al plano de apilamiento de las láminas y la superficie de borde, vinculada con la terminación de los cuasicristales en la dirección perpendicular a las láminas. En las superficies basales se puede distinguir entre superficies siloxano y superficies hidroxilo. Las superficies siloxano consisten en un plano de oxígenos basales ligados a los tetraedros de silicio conformando anillos hexagonales. Las superficies hidroxilo consisten en un plano de terminaciones hidroxilo. La caolinita, al ser una estructura 1:1, presenta una superficie hidroxilo en un plano y una superficie siloxano en el plano opuesto. Por otro lado, los filosilicatos 2:1, illita y esmectita, contienen superficies siloxano en ambos lados (Grinn, 1968; Sposito y col., 1999).

1.2.3.1. Carga permanente o carga laminar.

La distribución de cargas asociadas a las láminas es un factor significativo para entender la hidratación interlaminar de los filosilicatos 2:1. Existe una carga eléctrica relacionada con esta superficie originada por sustituciones iónicas en las capas tetraédrica y octaédrica de las láminas estructurales y distribuida de forma aparentemente difusa, no hay una alta densidad de carga en un punto dado de la superficie basal. Esta carga se denomina carga permanente o carga laminar (Schoonheydt y Johnston, 2006). El modelo convencional para la distribución del exceso de carga en la superficie basal de las láminas 2:1 se expone brevemente a continuación (Güven, 1992) (Figura 1.7).

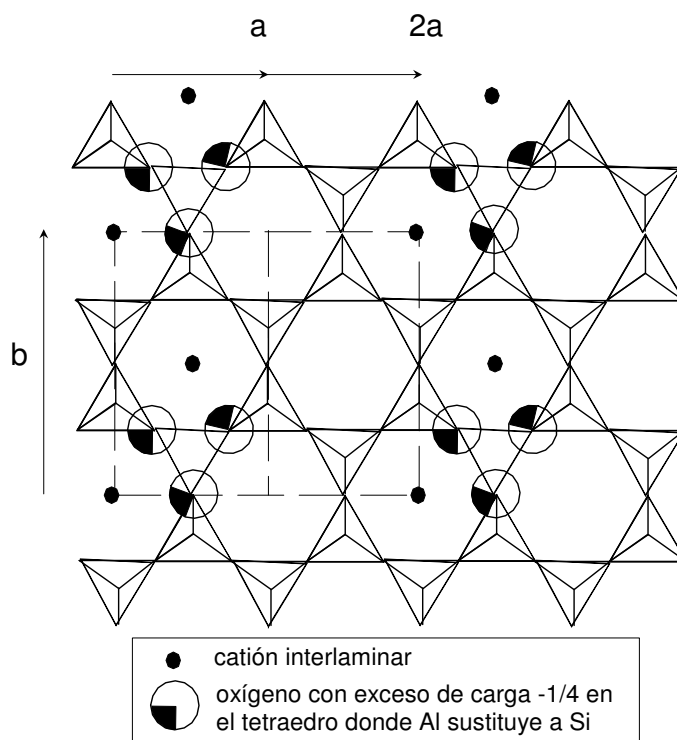


Figura 1.7: Distribución ordenada de cargas, debidas a sustituciones iónicas en capa tetraédrica, en la superficie basal de la lámina 2:1 de una esmectita (Güven, 1992; Modificada por Ramírez, 2000.).

En el supuesto de considerar la estructura de una hipotética esmectita dioctaédrica, su fórmula estructural será: $(\text{Si}_{7.0} \text{Al}_{1.0}) \text{Al}_4 \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{X}^{+1.0}$, donde Al^{3+} sustituye a Si^{4+} en capa tetraédrica y el exceso de carga negativa es compensada por el catión X^+ (Figura 1.7). Dicho catión se localizará en la cavidad hexagonal siloxano de la superficie basal de la capa tetraédrica (Ramírez, 2000).

Para explicar la localización de las cargas no compensadas en los supuestos de sustituciones en la capa octaédrica, sirve la siguiente fórmula estructural hipotética de la esmectita: $\text{Si}_8 \text{Al}_{2.30} \text{Mg}_{1.0} \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{X}^{+1.0}$, donde el Mg^{2+} sustituye a Al^{3+} . Cada uno de los cuatro oxígenos apicales octaédricos y de los dos hidroxilos de un octaedro con Mg^{2+} soporta un exceso de carga negativa de $-1/6$, que se encuentra separada del espacio interlaminar por los oxígenos basales del tetraedro (Figura 1.8) (Ramírez, 2000).

Las sustituciones en capa octaédrica de una esmectita provocan una redistribución de la carga no compensada de la lámina 2:1 sobre los oxígenos e hidroxilos asociados a esos huecos octaédricos, mientras que genera un campo eléctrico débil en la superficie basal.

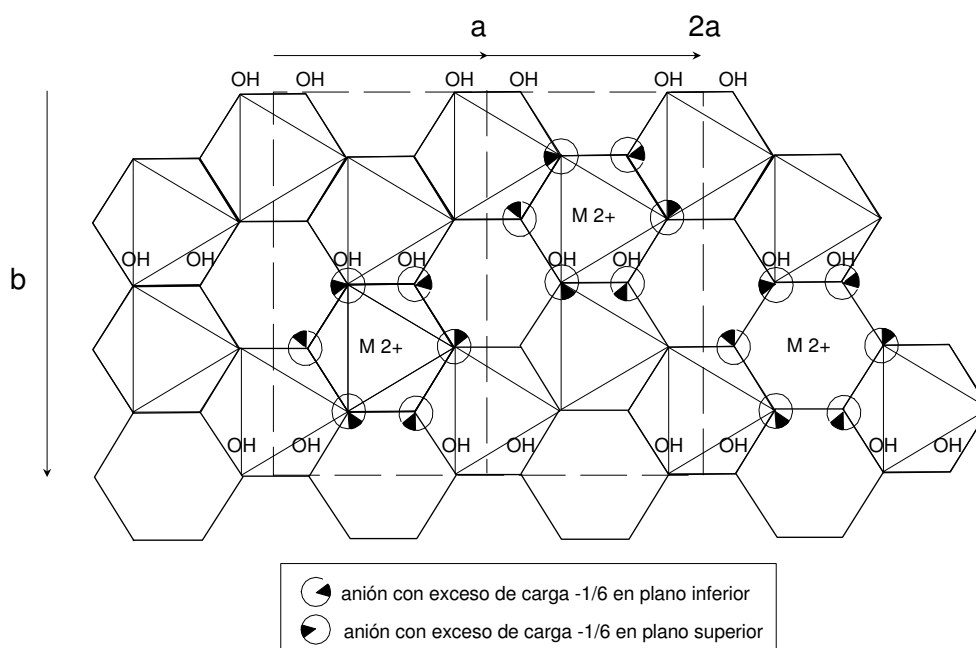


Figura 1.8: Distribución ordenada de sustituciones de M^{3+} por M^{2+} en huecos octaédricos y aniones (OH^- y O^{2-}) coordinados (Güven, 1988; Modificada por Ramírez, 2000). Nota: se obvian los cationes octaédricos M^{3+}

Se han realizado cálculos de potencial electrostático en diferentes materiales: pirofilita (filosilicato 2:1 sin carga laminar), montmorillonita (con carga debida a sustituciones en su capa octaédrica) y beidelita (con carga asociada a sustituciones en su capa tetraédrica). Estos cálculos se han realizado a una distancia de 0,06 nm de la superficie basal de los tres materiales citados. Los resultados indican que todas las curvas de potencial presentan máximos y mínimos relacionados con los entornos sustituidos (Figura 1.9). Cabe destacar que las variaciones más acentuadas se

encuentran en la beidellita (con carga debida a sustituciones iónicas en su capa tetraédrica) (Güven, 1992; Ramírez, 2000).

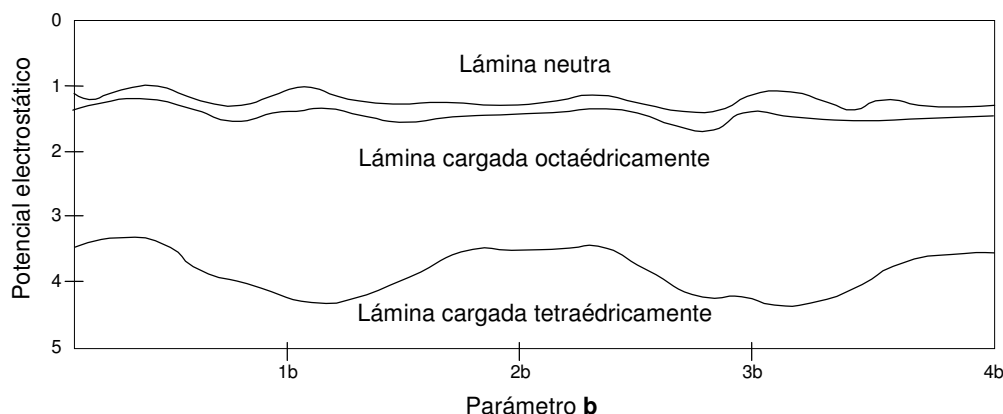
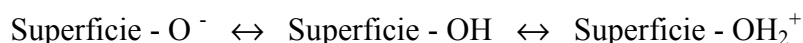


Figura 1.9: Potencial electrostático (V) a la distancia de 0,06 nm de la superficie basal de una lámina neutra, con carga octaédrica y con carga tetraédrica (Güven, 1992; Modificada por Ramírez, 2000.).

La “localización de la carga laminar” en ciertos oxígenos basales es la responsable del desarrollo de un potencial electrostático periódico en la superficie basal. En el caso de minerales con carga tetraédrica la interacción entre los cationes y la lámina cargada es más fuerte. Esto ocasiona que por encima de un determinado valor umbral ($X^+ > 1,2/(O_{20}(OH)_4)$) se produzca un enlace fuerte entre los cationes compensadores y las láminas 2:1, especialmente para aquellos que tienen una menor relación carga/radio y una baja energía de hidratación (K^+ , Cs^+ , NH_4^+). Estos cationes pierden las moléculas de hidratación y generan un enlace permanente entre las láminas, de forma que dejan de ser intercambiables e impiden el acceso de gases o fluidos en esta interfase. Este fenómeno se conoce como colapso interlaminar y es característico de beidellitas de alta carga laminar y vermiculitas, dando lugar a un mineral con las mismas características que una ilita.

1.2.3.2. Carga variable: superficie de borde.

Se llama superficie externa a los contornos de los cristalitos (bordes de las capas tetraédricas y octaédricas de las estructuras laminares), sin contar la región interlaminar. En estos bordes, perpendiculares a la dirección de apilamiento, los enlaces Si-O-Si, Al-O-Al, Mg-O-Mg, etc., están rotos, lo que puede generar cargas eléctricas. Este potencial electrostático generado en los bordes de las partículas puede cambiar de signo y magnitud dependiendo del pH del medio, por lo que la carga formada en este caso se denomina carga dependiente del pH o carga variable (Ramírez, 2000) y se explica por el comportamiento ácido/base del sistema:



Se denomina punto isoeléctrico, o punto de carga cero, a aquel pH para el cual la carga superficial neta es cero (no hay terminaciones cargadas). Es decir, por debajo del punto de carga cero la superficie está cargada positivamente; mientras que a pH superiores al mismo, la superficie presenta una carga neta negativa (Schoonheydt y

Johnston, 2006). El punto isoelectrico es característico para cada óxido: 8,2 para el aluminio; 7,8 para el hierro; 12,4 para el magnesio y 2,0 para el silicio (Ramírez, 2000).

La carga laminar y la carga variable constituyen la carga total de las partículas, parámetro que condiciona la capacidad de intercambio de cationes y aniones en la arcilla. A pH = 7, la capacidad de intercambio catiónico (CIC) debida a esta carga de borde está próxima a 5 cmol/kg, dependiendo del tamaño de la partícula (a mayor tamaño, menor superficie externa). En el caso de minerales con terminaciones Mg-OH (sepiolita, saponita, estevensita), en un rango de pH muy amplio, la superficie de borde conserva cierta capacidad de adsorción de aniones.

1.2.4. Interacción de las arcillas con el agua y los solutos.

Se produce la adsorción de moléculas e iones debida a la existencia de cargas sin compensar o lugares polares en la superficie (interna y externa) de las arcillas que permiten su neutralización.

En el caso de la superficie externa, dicha adsorción se produce mediante un enlace químico específico (quimisorción), debido a la localización puntual de las cargas. Sin embargo, en la superficie interna se produce la adsorción de especies químicas cargadas o neutras polares debido a una interacción electrostática (fisisorción). De este modo, existe un lugar preferente para cada tipo de molécula, ion o complejo, en función de sus características frente a la atracción electrostática o a la quimisorción (Ramírez, 2000).

Se definen varias posiciones de adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos en la superficie de las partículas arcillosas:

En la región interlaminar:

- Posiciones asociadas a las sustituciones isomórficas: carga permanente
- Superficies basales neutras polares: cavidades siloxano e hidroxilo
- Superficies basales apolares (hidrófobas)
- Cationes metálicos en las posiciones de intercambio catiónico
- Moléculas de agua de solvatación de los cationes
- Moléculas de agua estructurales (sepiolita-paligorskita).

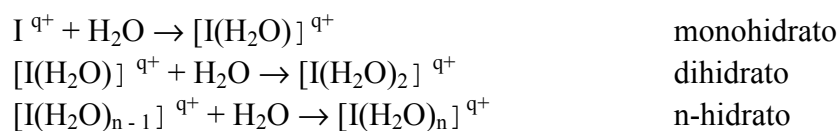
En la región de borde: grupos silanol, aluminol y Mg-OH expuestos en la superficie.

1.2.4.1. *Hidratación e hinchamiento.*

La interacción de solutos y agua con la región interlaminar afecta, en el caso de los filosilicatos 2:1, a su capacidad de hinchamiento. Hay dos etapas en la hidratación que se suceden a medida que se incrementa el contenido en agua. En primer lugar se produce la hidratación interlaminar o intracristalina, que consiste en la hidratación de los cationes interlaminares. A continuación y si la cantidad de agua aumenta, se produce la adsorción ilimitada de agua en la superficie interna y externa de las partículas fundamentales; este proceso se denomina hidratación continua u osmótica (Pusch,

2006). Así, la estructura 2:1 puede expandir hasta un 200 % (10-20Å) desde su estado deshidratado en dirección perpendicular a los apilamientos.

La hidratación de los cationes interlaminares tiene lugar en etapas (Ramírez, 2000):



La energía de hidratación de los cationes en las distintas etapas determina que dichos cationes formen hidratos estables y bien definidos estructuralmente con un número limitado, y característico para cada catión, de moléculas de agua como ligandos.

Los complejos de hidratación interlaminares se sitúan fundamentalmente en los triángulos de los oxígenos basales cargados asociados a los tetraedros con sustitución Al^{3+} por Si^{4+} y en las cavidades siloxano (especialmente cuando la carga laminar es debida a sustituciones octaédricas).

Según las características químicas del catión interlaminar (relación entre carga y radio) el complejo de hidratación presenta un número de coordinación determinado (Tabla 1. 3) (Ramírez, 2000).

Tabla 1.3: Número de coordinación y radio de hidratación dependiendo del catión interlaminar.

Catión	Radio (Å)	Número de coordinación
Li^+	0,60	3-6
Na^+	0,95	6
K^+	1,33	4
Cs^+	1,69	3
Mg^{2+}	0,72	6
Ca^{2+}	0,99	6-10
Sr^{2+}	1,13	8

Un catión con un número de coordinación 6 forma un complejo octaédrico generando dos capas de hidratación en la región interlaminar, mientras que un número de coordinación 4 condiciona la existencia de una sola capa (Figura 1.10) (Güven, 1992).

Estos complejos de hidratación interlaminares se pueden desestabilizar cuando el contenido de agua en la región interlaminar aumenta por encima de dos capas de moléculas de agua. Por ejemplo, en el caso de las esmectitas (con catión interlaminar Mg^{2+} y Ca^{2+}), el complejo de hidratación del catión mantiene sus enlaces de hidrógeno con la superficie basal de las láminas adyacentes, permitiendo la formación de pequeños apilamientos de 4 a 7 láminas paralelas de esmectita, llamados cuasicristales. En el caso de suspensiones de esmectitas saturadas con cationes monovalentes grandes (como K^+ y Cs^+) también pueden formarse cuasicristales. Sin embargo, al introducir una esmectita

con carga octaédrica y con Li^+ o Na^+ como catión interlaminar en una solución acuosa, la arcilla se disocia normalmente en láminas individuales separadas por una distancia de uno a decenas de nanómetros. Los grupos de láminas de esmectitas, en este caso, se denominan tactoides. Este tipo de hidratación ilimitada se produce por la diferencia de concentración entre la superficie de la arcilla y la solución circundante (hidratación osmótica). Por otro lado, cuando la carga laminar de la esmectita es debida a sustituciones en capa tetraédrica se forman cuasicristales estables en suspensión independientemente del catión interlaminar. (Ramírez, 2000).

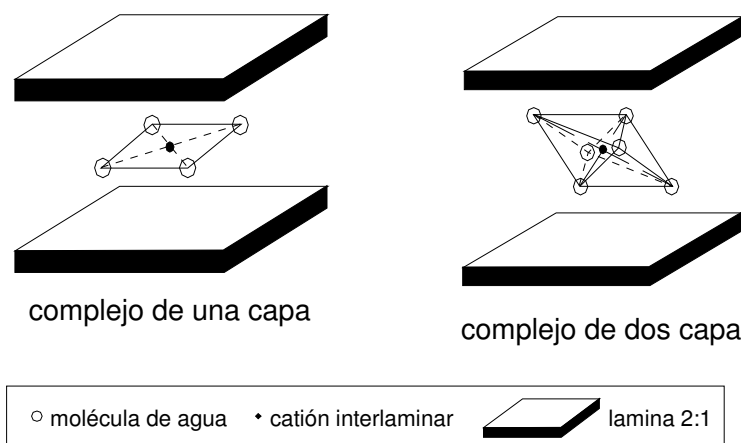


Figura 1.10: Configuración de complejos de hidratación externos en la región interlaminar (Güven, 1992 Modificada por Ramírez, 2000).

En resumen, el hinchamiento en los minerales esmectíticos es, principalmente, la hidratación de los cationes intercambiables en la región interlaminar. Otros filosilicatos, como la illita no presentan capacidad de hinchamiento ya que los cationes interlaminares se encuentran deshidratados (Pusch, 2006). Esto es debido al fuerte enlace iónico entre el catión interlaminar y la superficie interna de la lámina, que presenta numerosas posiciones cargadas negativamente ($>1,62$ equivalentes de carga por celda unidad).

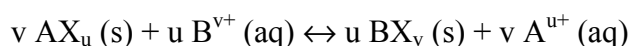
1.2.4.2. Capacidad de intercambio catiónico.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es la propiedad de reemplazar los cationes interlaminares (débilmente ligados a su estructura), por otros cationes diferentes que provienen de una solución acuosa (Sposito y col., 1999; Bergaya y col., 2006; Bigersson y Karnland, 2009). Dicha propiedad oscila entre 80 y 150 cmol(+)/Kg para la esmectita y entre 5 y 20 cmol(+)/Kg para la caolinita, la illita y la sepiolita. El intercambio de cationes en estos minerales se debe a la adsorción en los bordes de la estructura, a la existencia de heterogeneidad en la distribución de carga laminar (illita), o incluso a la existencia de una pequeña proporción de sustituciones isomórficas (caolinita, sepiolita).

La mayor carga y el menor radio atómico del catión aumentan la preferencia por el mismo. De manera que se puede definir una serie que muestra la facilidad con que los cationes son reemplazados: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{H}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ \ll \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$.

La propiedad del intercambio iónico y las reacciones de intercambio son fundamentales en todos los campos de aplicación o investigación de minerales de la arcilla. El intercambio catiónico afecta al ciclo geoquímico de especies catiónicas, por lo que puede influir en la retención o migración de contaminantes catiónicos: metales pesados, radionucleidos, etc. Por otro lado, las propiedades físicas de las arcillas, tales como la viscosidad, plasticidad, compactación y retracción, dependen en gran medida del ion intercambiable.

Las reacciones de intercambio catiónico se pueden considerar inicialmente como reversibles. La reacción genérica de intercambio entre los cationes A^{u+} y B^{v+} se escribe como:



Sin embargo, existen datos experimentales que demuestran una significativa irreversibilidad o histéresis en numerosas reacciones de intercambio heterovalente, como por ejemplo Ca^{2+}/Li^{+} (Verburg y Baveye, 1994).

Finalmente, cabe destacar que los cationes intercambiables se clasifican, de acuerdo a los datos experimentales disponibles en la bibliografía, en tres grupos, de manera que el intercambio entre cationes del mismo grupo no produce histéresis mientras que se observa el fenómeno cuando la reacción de intercambio afecta a cationes de diferentes grupos.

La clasificación de los cationes intercambiables se realiza de manera que las reacciones binarias de intercambio entre cationes de diferentes grupos sean irreversibles (Tabla 1.4) (Verburg y Baveye, 1994).

Tabla 1.4: Clasificación de los cationes intercambiables en función de las reacciones binarias de intercambio entre cationes de diferentes grupos irreversibles.

Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
Na^{+}	K^{+}	Ca^{2+}
Li^{+}	Rb^{+}	Ba^{2+}
	Cs^{+}	Sr^{2+}
	NH_4^{+}	Mg^{2+}
		Mn^{2+}
		Cu^{2+}
		Ni^{2+}

1.3. Reacciones geoquímicas que tienen lugar en los materiales arcillosos de la base de los vertederos de residuos urbanos.

En este apartado se consideran los procesos más relevantes para estudiar la evolución en el tiempo de la impermeabilización y de la contención de las barreras de arcillas naturales. La permanencia en el tiempo de estas funciones establece la resistencia de la barrera arcillosa en su misión de aislar o mitigar la peligrosidad de los efluentes contaminantes.

La barrera mineral arcillosa tiene como efecto principal el limitar la penetración del lixiviado en función de su permeabilidad y su capacidad para frenar el transporte difusivo. A la vez, debe tamponar condiciones químicas como la alcalinidad y el potencial redox para proporcionar las condiciones adecuadas para la precipitación de sólidos inorgánicos que actúan como matriz de inmovilización de contaminantes o para favorecer la degradación de los compuestos orgánicos solubilizados y por tanto, susceptibles de ser transportados.

Pensando en el control que puede ejercer la barrera arcillosa sobre los lixiviados generados y con la intención de limitar los procesos a tener en cuenta en los ejercicios de modelación propuestos en esta Tesis Doctoral, se pueden enumerar y evaluar los siguientes procesos:

1.3.1. Disolución y precipitación de minerales.

Las reacciones de disolución/precipitación de minerales se deben a la rotura o creación de enlaces de la estructura cristalina. En el primer caso, disolución, esta rotura de enlaces va a aportar materia al agua de poro, sin embargo, la precipitación es el proceso inverso (Ayora, 2008).

Las leyes cinéticas de disolución de fases minerales tienen la siguiente fórmula general (1.1):

$$r_m = A_m k_m f(\Delta G) \quad (1.1)$$

Donde r_m es la velocidad de reacción, A_m es la superficie reactiva del mineral por volumen del medio poroso, k_m es la constante de reacción por cada mineral y $f(\Delta G)$ es la función que describe la dependencia de la velocidad de reacción con respecto al estado de saturación de la solución.

Por convenio, si r_m es negativo, se produce disolución, en el caso contrario, ocurre precipitación.

En sentido contrario, las leyes cinéticas de precipitación de minerales consideran que los minerales precipitan en equilibrio químico con la solución, por tanto, las leyes que legislan estos procesos son de equilibrio mineral-solución (1.2):

$$X_m \lambda_m K_m = \prod_{i=1}^{N_c} (c_i \gamma_i)^{v_{mi}} \quad (1.2)$$

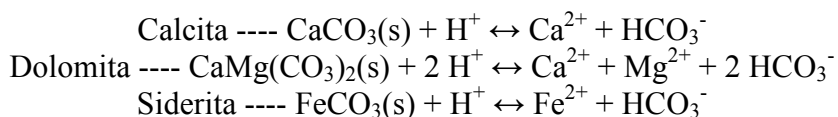
Donde X_m es la fracción molar de la especie en el mineral m, λ_m es un coeficiente de actividad termodinámica, c_i es la concentración molar de la especie acuosa, γ_i es el coeficiente de actividad termodinámica de la especie acuosa i, y v_{mi} es un coeficiente de la reacción de disolución del mineral m.

En general, los minerales de la arcilla y, en concreto los filosilicatos como fases predominantes, son muy poco solubles en medios acuosos cercanos a la neutralidad, y por tanto, no aportan solutos al medio aunque sí contribuyen a la regulación de determinadas especies disueltas en las disoluciones acuosas. Owen y Manning, (1997),

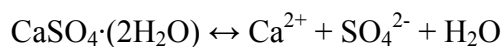
evaluaron la actividad de sílice y la composición de lixiviados en vertederos en la etapa de transición acetogénica-metanogénica. Estos lixiviados mostraban una situación de equilibrio con respecto a las fases de sílice más estables, cuarzo y calcedonia, y composiciones compatibles con la estabilidad de esmectita e illita. Estos mismos autores concluyeron que estos minerales regulan la concentración de K^+ y NH_4^+ por medio de sus propiedades de intercambio catiónico en una situación estable en relación a su química estructural. Este equilibrio sólo se perturbaría en el caso de alcanzarse condiciones de pH por encima de 11,5 o por debajo de 4,0 (Rozalén *y col.*, 2009), lo que es improbable en el contexto de los vertederos de residuos urbanos. No obstante, quizá se trate de un fenómeno a estudiar en el contexto de almacenamiento de residuos peligrosos en los que las matrices de aislamiento estén basadas en la química del hormigón (pHs 11,0-13,5; Fernández *y col.*, 2009). Sólo en estas condiciones serían importantes las reacciones de disolución-precipitación incluyendo silicatos.

En el entorno de las composiciones de disoluciones acuosas características de los lixiviados de RU, las reacciones de disolución/precipitación relevantes van a estar ligadas a la solubilidad de compuestos moderadamente solubles como los carbonatos y los sulfatos. Estas fases son capaces de regular el sistema en condiciones próximas al equilibrio (Zhang y Nancollas, 1990).

Las reacciones de disolución y precipitación de los carbonatos son función del pH y de la presión del CO_2 (Drever, 1997; Appelo y Postma, 2005). Las reacciones de disolución y precipitación de carbonatos, y principalmente los equilibrios de la calcita y de la dolomita, serán fundamentales para mantener la alcalinidad y regular el pH. En un menor grado, la precipitación de la siderita, mineral presente en proporciones más bajas, también contribuirá al control de la alcalinidad del sistema.



Así mismo, la precipitación/disolución de los sulfatos, al igual que la disolución de los carbonatos, puede controlar la disponibilidad del calcio en el sistema, al producirse la disolución del yeso y de la anhidrita.



Este equilibrio está influido por la concurrencia de reacciones de óxido-reducción, que incrementen o disminuyan su concentración, como se detallará más adelante.

1.3.2. Reacciones de intercambio catiónico.

El proceso de intercambio catiónico implica únicamente el movimiento de los cationes, es decir, la entrada o salida de cationes en la arcilla (Bigersson y Karnland, 2009) (Figura 1.11). Para describir las principales reacciones de intercambio catiónico se utiliza la convección de tomar Na^+ como catión índice, al ser el que presenta menor selectividad en el intercambio (Pakhurst y Appelo, 1999). En esta Tesis Doctoral, el

intercambio con NH_4^+ es muy importante debido a su elevada concentración en los lixiviados de RU.

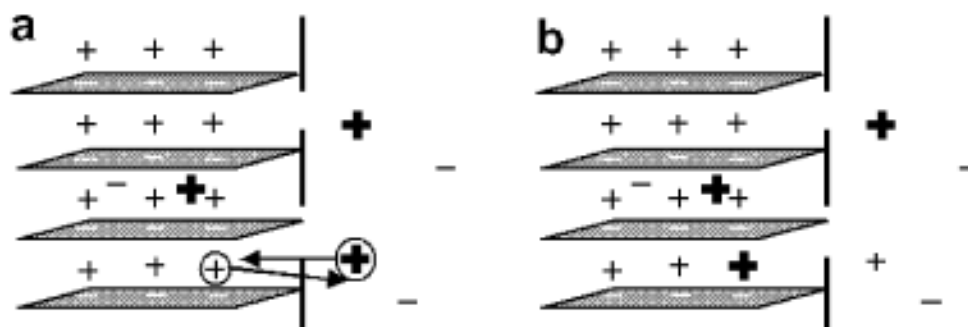
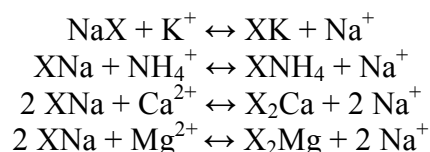
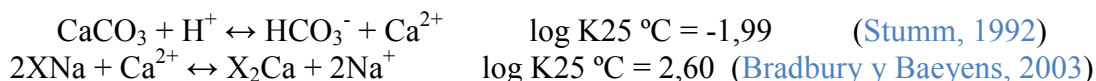


Figura 1.11: Proceso de intercambio catiónico representado por dos tipos distintos de cationes monovalentes. A: proceso de intercambio catiónico. B: resultado final en el complejo de cambio (Imagen tomada de [Bigersson y Karnland, 2009](#)).

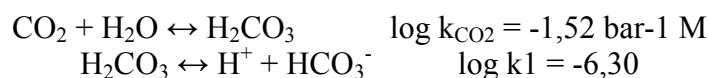
Estas reacciones ejercen un control en el pH al influir directamente sobre la disolución/precipitación de los carbonatos presentes en las arcillas. Si se combina la reacción de disolución de calcita y la de intercambio de Na^+ por Ca^{2+} :



Se obtiene:



Si además se tiene en cuenta la respiración de los microorganismos (fuente externa de CO_2), se establece una ley que regula el pH en presencia de carbonatos y de un intercambiador:



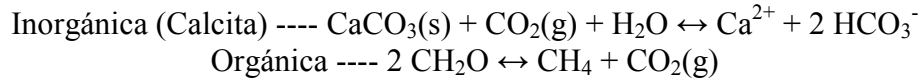
Al fijar una presión de CO_2 ; $\log P_{\text{CO}_2} = -3$

$$\text{pH} = 5,71 - \log a_{\text{Na}^+}; \text{ para } \log a_{\text{Na}^+} = -3 \text{ a } -1; \text{ pH} = 8,7 \text{ a } 6,7$$

Por tanto, la disolución de la calcita implica la incorporación del Ca^{2+} intercambiable y el desplazamiento de otros cationes que pasan a la disolución (en el ejemplo anterior, el Na^+), con un ligero incremento de pH. Esto es importante en las arcillas naturales y es un proceso particularmente significativo y forzado artificialmente cuando se realizan extractos acuosos de arcillas para evaluar las sales que se solubilizan ([Fernández y col., 2000](#)).

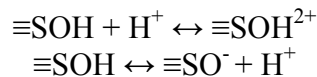
1.3.3. Equilibrio con la P_{CO_2} en un sistema abierto.

La presencia de CO_2 tiene una influencia en el sistema como muestran las siguientes ecuaciones:



1.3.4. Reacciones superficiales de protonación-desprotonación y complejación superficial.

Son las reacciones asociadas a la superficie de los minerales de la arcilla que pueden ejercer también un importante control de la alcalinidad del sistema (Pakhurst y Appelo, 1999).



1.3.5. Procesos redox.

Las reacciones de oxidación y reducción tienen una gran importancia en el control natural de las concentraciones de O_2 , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , H_2S , CH_4 , etc. Las reacciones redox, ocurren mediante la transferencia de un electrón de un átomo a otro (Appelo y Postma, 2005). Un ejemplo de estas reacciones es la reducción de los sulfatos mediante la materia orgánica metabolizada por bacterias.



La degradación de la materia orgánica se produce mediante dos pasos. El primero es la biodegradación, donde se consume la materia orgánica o sustrato y se donan electrones. El segundo paso es la incorporación de éstos en un receptor inorgánico de electrones (Brun y Engesgaard, 2002); que en función de una serie decreciente de potencial redox son: NO_3^- (pasa a NO_2^- o NH_4^+), $Fe(OH)_3$ (pasa a Fe^{2+}), SO_4^{2-} (pasa a H_2S) y CO_2 (pasa a CH_4).

Las constantes de biodegradación se expresan con la ecuación de Monod (1.3), (Drew y Holder, 1984; Rolle y col., 2008), la cual permite incluir catalizadores e inhibidores en la misma. Por ejemplo para el caso de la sulfato-reducción:

$$R_{SO_4^{2-}} = k_{SO_4^{2-}} [CH_2O] \frac{[SO_4^{2-}]}{K_{SO_4^{2-}} + [SO_4^{2-}]} \frac{K_{O_2}^{in}}{K_{O_2}^{in} + [O_2]} \quad (1.3)$$

Donde:

$R_{SO_4^{2-}}$ es la tasa de oxidación de la materia orgánica (mol/kg_w/s).

$k_{SO_4^{2-}}$ es la constante de reacción

$[CH_2O]$ es la concentración de materia orgánica (mol/kg_w)

$[SO_4^{2-}]$ es la concentración de sulfatos (mol/kg_w)

$[O_2]$ es la concentración de oxígeno disuelto (mol/kg_w)

$K_{SO_4^{2-}}$ es una constante que indica la concentración de saturación media (mol/kg_w)

1.3.6. Movimiento de los aniones en la doble capa difusa.

Se llama capa doble capa difusa de las arcillas a la combinación de las cargas negativas superficiales en las partículas de arcillas con los cationes atraídos y las moléculas de agua (Erzin y Erol, 2007).

En relación con la teoría de la doble capa difusa, existen varios procesos que tienen lugar en las arcillas expansivas. Entre ellos se puede citar la exclusión aniónica, intercambio catiónico y presión de hinchamiento (do N. Guimaraes, 2002; Erzin y Erol, 2007; Bigersson y Karnland, 2009).

El equilibrio de iones en el agua de poro de una arcilla y una solución externa muy concentrada en sales tiene lugar mediante dos mecanismos (Bigersson y Karnland, 2009):

- Equilibrio de Donnan: implica equilibrio de cationes y aniones.
- Equilibrio de intercambio catiónico: implica equilibrio solo de cationes (ya explicado en el apartado anterior).

El equilibrio de Donnan (Figura 1.12) es el reparto de cationes y aniones a través de una membrana semipermeable para mitigar los gradientes de concentración que existen entre dos soluciones con distinto contenido en sales. Este proceso tiene gran importancia ya que es el único mecanismo en el que tiene lugar la entrada de aniones entre las capas de arcilla (Bigersson y Karnland, 2009).

En el caso de las arcillas expansivas, como la montmorillonita, éstas están cargadas negativamente, por tanto, cuando existe un gradiente de concentración entre el agua de poro de la arcilla y una disolución concentrada externa (por ejemplo, los lixiviados), los gradientes se disipan mediante un flujo de iones. La difusión de iones se produce de la siguiente manera. Los aniones entran en la estructura de la arcilla acompañados por un catión para mantener las cargas neutras. Debido a que la arcilla no contiene una cantidad de cationes adicional, las cargas negativas dentro de la arcilla serán siempre menores que las de la solución externa. A este hecho se conoce como exclusión aniónica (Bigersson y Karnland, 2009).

Este proceso implica un aumento de la concentración de aniones y cationes en el agua de poro de la arcilla.

El hinchamiento de las arcillas expansivas es un complejo sistema en el cual existe un equilibrio interno de las presiones de poro. Las arcillas expansivas están formadas por láminas con cargas negativas en las láminas y positivas en las uniones entre láminas. El balance de cargas se realiza mediante la atracción de cationes y moléculas de agua por las cargas negativas superficiales de las láminas de arcilla, lo que produce el hinchamiento de la estructura. Los extremos positivos del dipolo formado por las cargas positivas de las moléculas de agua causan repulsiones entre las dobles capas de las partículas de arcilla adyacentes (Erzin y Erol, 2007).

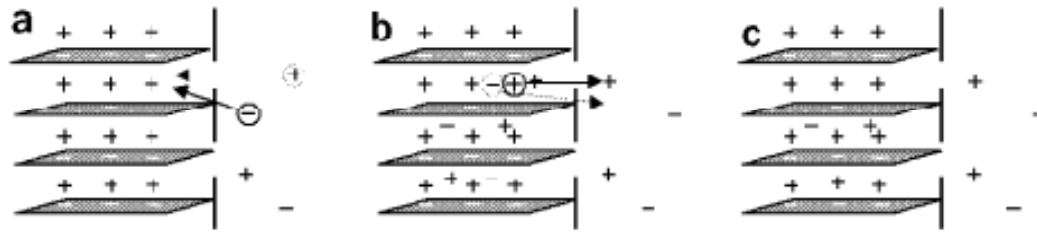


Figura 1.12: Esquema del proceso del Equilibrio Donnan. A: entrada externa de aniones y cationes en la arcilla. B: los cationes empiezan a difundir hacia fuera de la arcilla a la vez que los iones externos entran. C: se alcanza el equilibrio (Imagen tomada de [Bigersson y Karnland, 2009](#)).

Normalmente, las moléculas de agua van de zonas con bajas concentraciones de iones (altas concentraciones de moléculas de agua) a zonas con altas concentraciones de iones (bajas concentraciones de moléculas de agua). Este flujo, causa el hinchamiento osmótico de la arcilla.

1.4. Procesos mecánicos acoplados a procesos geoquímicos.

Los comportamientos mecánicos e hidráulicos de las arcillas compactadas para fines de ingeniería se ven influenciados por variables geoquímicas. Por ejemplo, los minerales precipitados actúan como agentes cementantes disminuyendo el volumen de huecos y aumentando la resistencia del suelo (do N. [Guimaraes, 2002](#)).

Entre los procesos físicos acoplados a procesos geoquímicos que tienen lugar en las arcillas compactadas hay que prestar una especial relevancia a los procesos de ósmosis debido a la exposición de la arcilla a un gradiente importante de concentración salina procedente del lixiviado en un RU.

[Alonso y col., \(1990\)](#) han demostrado, con la ayuda de ensayos de succión en laboratorio, que cambios en la succión producen cambios volumétricos irreversibles en las muestras, ya que un aumento en la succión osmótica produce una retracción de la doble capa difusa y, por tanto, una disminución de la porosidad de la muestra.

La succión total de un suelo insaturado presenta dos componentes: la succión matricial y la succión osmótica ([Fredlund y Rahardjo, 1993](#); [Dao y col. 2008](#)). La primera se atribuye a la acción de la capilaridad en la estructura de un suelo, la segunda está relacionada con el contenido de sales disueltas en el agua de poro ([Rao y Shivananda, 2005](#)). Por tanto, la succión total se podría calcular mediante la suma de las dos succiones parciales (1.4):

$$\psi = (u_a - u_w) + \pi \quad (1.4)$$

Donde:

ψ : Succión total

$(u_a - u_w)$: succión matricial

π : succión osmótica

En esta Tesis Doctoral los experimentos se han diseñado partiendo de que la arcilla estará saturada en agua. Entonces, la única succión que tiene lugar es la osmótica, que se puede estimar conociendo la actividad del agua mediante la siguiente ecuación (1.5):

$$\pi = -1^{-6} \frac{RT}{v_w} \ln(a_w) \quad (1.5)$$

Donde:

π : Succión osmótica (MPa)

R : Contante de los gases perfectos ($8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Temperatura (K)

v_w : volumen molar de agua (m^3/mol)

a_w : actividad del agua

La succión osmótica es un parámetro a tener en cuenta en el caso de suelos sometidos a soluciones muy concentradas. En muchos trabajos se considera que el agua de poro está muy diluida y por tanto la succión osmótica es casi inexistente. Sin embargo, existen trabajos que demuestran que el estudio de la succión osmótica es clave a la hora de entender el comportamiento de los suelos (Sreedeeep y Singh, 2006).

Otro factor importante es la doble estructura de las arcillas expansivas y su comportamiento mecánico asociado. La fábrica de una esmectita se caracteriza por presentar una estructura bimodal (Bourg y col., 2003), como se puede observar de los datos de porosímetros de intrusión de mercurio en bentonitas compactas (Lloret y col. 2003; Sánchez y col. 2005; Villar y col., 2008). Existen dos niveles de poros: los macroporos (los poros entre los agregados arcillosos) y los microporos (poros entre los minerales activos de la arcilla que constituyen un agregado) (Figura 1.13).

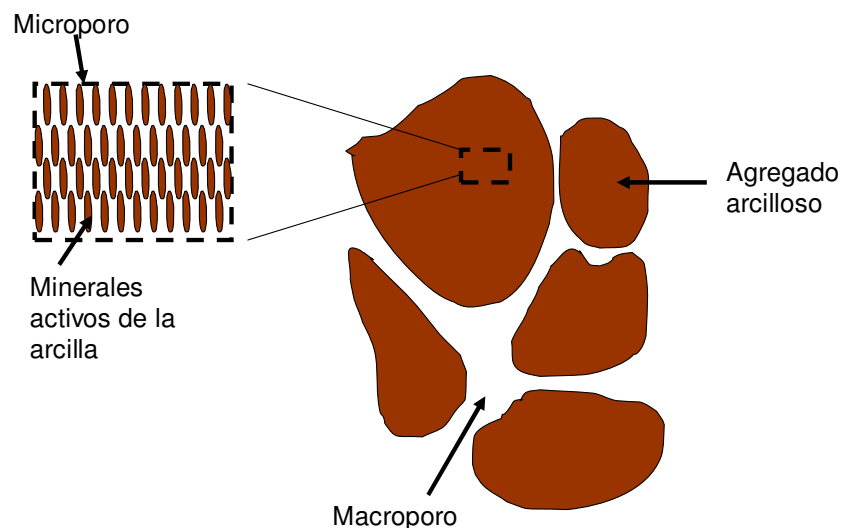


Figura 1.13: Esquema de la fábrica de una arcilla expansiva. Microporosidad y Macroporosidad.

Mecánicamente, la microestructura se comporta de diferente manera a la macroestructura. [Lloret y col. \(2003\)](#) demostraron que la macroestructura sufre modificaciones al incrementar la densidad seca de la arcilla, es decir, al aumentar la densidad seca, disminuye el volumen de los macroporos. En el caso de la microestructura, ésta se mantiene constante.

A nivel microestructural los poros están saturados y es donde ocurren los fenómenos físico-químicos. Sin embargo, los macroporos pueden estar no saturados y por tanto, sujetos a la succión matricial. Aunque el complejo comportamiento de los microporos es independiente del comportamiento de los macroporos, existe una relación entre las dos estructuras. De este modo, cambios en la microestructura pueden inducir deformaciones plásticas en la macroestructura, lo que depende de la densidad de la macroestructura y de la presión ejercida ([Lloret y col., 2003](#)).

1.5. Procesos físicos de movimientos de partículas. Transporte de fluidos.

El agua de los poros se mueve a través del material arcilloso mediante los mecanismos de advección, dispersión y difusión ([Samper y Ayora, 1993](#)). Los componentes disueltos o asociados al movimiento del agua pueden sufrir diferentes procesos de reacción química (ver apartado anterior). Esto condiciona la velocidad de su transporte con respecto al desplazamiento del agua.

La **difusión** es el proceso por el cual la masa va de puntos de mayor concentración a puntos de menor concentración ([Appelo y Postma, 2005](#); [Ayora, 2008](#)). Este flujo de masa se rige por la Ley de Fick (1.6):

$$j_{dif} = -D\nabla c \quad (1.6)$$

Donde j , es el flujo por unidad de superficie ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$) y D , es la constante de proporcionalidad o coeficiente de difusión del medio. El signo negativo indica que el sentido de la difusión es de disminuir el gradiente.

En un medio poroso, como el caso de las muestras utilizadas para este trabajo, la difusión puede expresarse en función del coeficiente de difusión, D_0 , de la tortuosidad, τ_L , y de la porosidad del medio, η , mediante la siguiente relación (1.7):

$$j_{dif,L} = \eta S_L \frac{1}{\tau_L} D_0 \nabla c \quad (1.7)$$

El **flujo advectivo** por unidad de superficie ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$), es el transporte de solutos en función del flujo de agua o gas, q , y su concentración, c ([Ayora, 2008](#)). Se expresa mediante la siguiente ecuación (1.8):

$$j_{adv} = qc \quad (1.8)$$

Mediante el transporte advectivo, se puede estudiar la concentración a la salida de un flujo, c_0 , en un medio poroso por el cual ha pasado un caudal, q , de concentración, c .

La advección siempre va unida a procesos de **dispersión**, ya que en un medio poroso los solutos se mueven siguiendo diferentes caminos. Existen dos tipos de transporte por dispersión: dispersión longitudinal, D_L y dispersión transversa, D_T . En el primer caso, la dispersión se debe a diferencias en transporte de las líneas de flujo alrededor de los granos. La dispersión transversal es debida a un proceso de difusión (Appelo y Postma, 2005).

La dispersión es un fenómeno aleatorio muy semejante al de difusión, por esta razón, la dispersión se puede expresar también en función del gradiente de concentración entre dos puntos (Ayora, 2008) (1.9):

$$j_{dis,L} = \eta S_L \frac{1}{\tau_L} D' \nabla c \quad (1.9)$$

En la anterior ecuación el flujo dispersivo $j_{dis,L}$ es el flujo por unidad de superficie ($\text{mol/m}^2\text{s}$) y D' es la constante de proporcionalidad o coeficiente de dispersión en el medio fluido. Este último factor se puede calcular multiplicando la dispersividad, α , por la velocidad del agua de los poros, v (1.10):

$$D' = \alpha v \quad (1.10)$$

En el caso de arcillas compactadas, el valor de difusión es mucho mayor que el de dispersión, siendo éste despreciable. Por tanto, sólo se considerará un transporte por difusión.

La capacidad que tiene un material natural para frenar o retardar la migración de un contaminante se puede expresar mediante el coeficiente de retardo (1.11).

$$R = \frac{v_w}{v_c} \quad (1.11)$$

Donde:

- v_w es la velocidad del agua a través de un volumen de sólido poroso control
- v_c es la velocidad del contaminante a través de un volumen de sólido poroso control
- R es el coeficiente de retardo

El coeficiente de retardo, R , depende de varios factores: distribución de las especies solubles en el agua de poros y en el sólido (constante de reparto, K_d), densidad aparente del medio poroso y porosidad (Krupka y col., 1999). Teniendo en cuenta estos factores y suponiendo que el flujo tiene lugar a través de un medio saturado (todos los poros del material están llenos de agua), se puede calcular R (1.12):

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{p} \cdot K_d \quad (1.12)$$

Donde:

- ρ_b es la densidad aparente
- p es la porosidad del medio (en tanto por uno)
- R es el coeficiente de retardo
- K_d es la constante de retardo

La siguiente ecuación representa el transporte advectivo–difusivo. Es una ecuación unidimensional simple donde, C_i representa la concentración de un soluto i , x la distancia, D el cociente de difusión, v , la velocidad y por último t , representa el tiempo (Drever, 1997) (1.13).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_i}{\partial x} \pm (\text{Términos de la reacción química}) \quad (1.13)$$

1.6. Simulaciones numéricas.

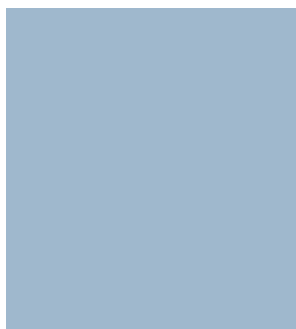
Las simulaciones de transporte reactivo son una herramienta muy utilizada en estudios de medioambiente con el fin de analizar procesos acoplados de la física, geoquímica e incluso de la biología que tienen lugar en los distintos materiales. Entre estas reacciones acopladas se encuentran el transporte advectivo, el transporte difusivo, el transporte dispersivo y las reacciones químicas (especiación acuosa, reacciones de intercambio catiónico y reacciones de precipitación/disolución de fases minerales, etc.) (Ayora, 2008; Steefel y col., 2005).

La predicción del comportamiento de barreras arcillosas para el aislamiento de contaminantes a largo plazo es una tarea basada en la predicción de modelos y extrapolación de datos y observaciones de campo a diferentes tiempos: corto plazo, medio plazo y largo plazo. Para ello es necesario el uso de códigos termo-hidro-mecánicos y geoquímicos capaces de simular los procesos que se generan en un sistema real. Los modelos deberían ser calibrados y validados con datos de campo (Committee to Assess the Performance of Engineered Barriers, 2007).

En los últimos años, diversos grupos de investigación internacionales han elaborado diferentes códigos capaces de modelar fenómenos de transporte reactivo, entre los que podemos destacar: CrunchFlow (Steefel y Yabusaki, 1996); TRANQUIKIN (Ayora y col., 1996), RETRASO (Saaltink y col., 1997), PRECIP (Noy, 1998), CORE-LE (Samper y col., 1998), PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999), HYTEC (van der Lee y col., 2003), RAIDEN 3 (Benbow y Watson, 2004), RetrasoCodeBright (Saaltink y col., 2005) y CHEPROO (Bea y col., 2008).

Además, se han realizado modelos numéricos que predicen el comportamiento y la estabilidad de arcillosas aplicadas al aislamiento de residuos. En dichas simulaciones se han tenido en cuenta procesos como el intercambio catiónico, la precipitación/disolución de minerales, el transporte de solutos (difusión, dispersión y

advección), los procesos de regulación del pH, los efectos de la doble capa difusa etc. (Mayer *y col.*, 2001; Yabusaki *y col.*, 2001; Brun y Engesgaard, 2002; Islam y Singhal, 2002; Liang *y col.*, 2002; Morrison *y col.*, 2002; Samper *y col.*, 2003b; Breukelen *y col.*, 2004; Gaucher *y col.*, 2004; Sánchez *y col.*, 2005; Li *y col.*, 2006; Ozkaya *y col.*, 2006; Appelo, 2007; Appelo *y col.*, 2010; Fernández *y col.*, 2010; Steefel, 2010; Cuevas *y col.*, 2011).



2. Objetivos



2. OBJETIVOS.

La presente Tesis Doctoral se basa en la obtención de parámetros experimentales y la implementación de soluciones numéricas que contribuyan a explicar el transporte de lixiviados procedentes de residuos urbanos, a través de barreras de arcilla. Para ello, se han estudiado arcillas de distinta composición mineralógica que cumplen los requisitos de permeabilidad establecidos por el RD 1481/1999. En una etapa previa se obtuvieron datos mediante la puesta en marcha de diseños experimentales emulando las condiciones de espesor de barrera y permeabilidad marcados por la normativa. De esta forma se han identificado distintos procesos reactivos. El principal fin de esta Tesis Doctoral es la obtención de parámetros en ensayos a microescala y en condiciones controladas, para interpretar el transporte de lixiviados en distintos espacios temporales y espaciales. Teniendo en cuenta esta premisa, el objetivo principal de la tesis es la **evaluación del comportamiento geoquímico de las arcillas utilizadas como barreras naturales en vertederos de residuos urbanos al estar en contacto con lixiviados.**

Los objetivos específicos se pueden estructurar en dos grandes bloques: objetivos de la etapa experimental y objetivos de las simulaciones.

Como objetivos de la etapa experimental se señalan:

- Caracterización e identificación de los procesos de transporte y reacción observados en ensayos en columnas de arcilla de 0,5 m de espesor y conductividad hidráulica $< 1 \cdot 10^{-9}$ m/s.
- Obtención de parámetros específicos de transporte y reacción en ensayos a microescala.
- Caracterización de las aguas de poro de las arcillas utilizadas como materiales de partida.
- Cuantificación de la difusión de cloruro proveniente de los lixiviados a través de los materiales arcillosos.
- Cuantificación del proceso de intercambio catiónico en las arcillas sometidas a disoluciones altamente salinas.
- Evaluación y descripción de los cambios texturales, mineralógicos y de superficie específica producidos en las arcillas compactadas.
- Cuantificación de los cambios producidos en parámetros mecánicos como densidad y porosidad de las arcillas compactadas después de la interacción con lixiviados.

Respecto a los *objetivos de simulación numérica*, se destacan los siguientes:

- Realización de modelos numéricos de los ensayos a microescala para determinar los coeficientes de difusión de los solutos a través de las arcillas compactadas, afectadas por cambios mineralógicos y cambios en la porosidad y densidad de los materiales.
- Validación de los modelos numéricos con la ayuda de los ensayos a escala de 0,5 m de espesor (macroescala) y el estudio de un sondeo en un vertedero real.
- Discusión de la validez de los modelos para la predicción futura de los procesos geoquímicos que tienen lugar en un vertedero de residuos urbanos.



3. Materiales y Métodos



3. MATERIALES Y MÉTODOS.

En este trabajo se han diseñado y estudiado experimentos a distintas escalas (ensayos de macroescala (columnas de 0,5 m de espesor de arcilla), ensayos a microescala (pastillas de arcilla de 2 cm de espesor) y el caso de un vertedero real) con el objetivo de entender el transporte de lixiviados de RU a través de barreras compactadas de arcillas. Las arcillas empleadas han sido siempre materiales convencionales usados como materias primas en la industria cerámica, muy abundantes y ampliamente distribuidas por la geografía nacional.

El estudio tiene su origen en el desarrollo de los ensayos a macroescala, en los cuales se preparan muestras de arcilla al espesor y permeabilidad de la barrera mineral artificial que fija RD 1481/2001. Los resultados de los mismos motivaron el diseño de ensayos a escala micrométrica (pastillas de arcilla compactada de 2 cm de espesor) y a la selección de dos de las arcillas empleadas para la realización de modelos numéricos. En consecuencia, se describen, en primer lugar, los distintos materiales empleados. En segundo lugar, los experimentos que se han realizado y finalmente, los modelos numéricos utilizados.

3.1. Materiales.

3.1.1. Arcillas.

Las arcillas ensayadas se corresponden con las procedentes de cinco yacimientos españoles (Ariño (Teruel), Bailén (Jaén), Carboneros (Jaén), Pantoja (Toledo) y El Papiol (Barcelona)) de diferentes edades geológicas y composiciones mineralógicas. El criterio de selección ha sido, por un lado, su procedencia, dado que pertenecen a grandes canteras sin problemas de reservas, y por otro, su uso, debido a que se emplean como materias primas de aplicaciones cerámicas en ladrillería y tejar, evitando arcillas de valor añadido especial (sepiolita y bentonitas). Otra característica para su elección ha sido su carácter expansivo. Este último factor puede descartarlas desde el punto de vista de su inestabilidad mecánica. Así, ninguna de las arcillas contiene más de un 20 % de esmectita (Cuevas *y col.*, 2008).

Según la bibliografía disponible sobre estos materiales, la arcilla de Ariño (Teruel) es de Edad Cretácica. Es una arcilla muy rica en caolinita (González *y col.*, 2005). La procedente de Bailén (Jaén) es un material del Mioceno, compuesto por ilita, y carbonatos (González *y col.*, 1998). La extraída de Carboneros (Jaén) es Triásica, rica en ilita (Vázquez *y Jiménez-Millán*, 2004). La relativa de Pantoja (Toledo) se corresponde con un material Mioceno compuesto, principalmente, por ilita pero que presenta también contenidos significativos de caolinita y esmectita (García Calleja, 1991). Por último, la arcilla de El Papiol (Barcelona) es Pliocena, con ilita como mineral de la arcilla y con presencia de carbonatos (Cuevas *y col.*, 2011).

3.1.1.1. *Preparación de la muestra.*

Se ha partido de 100 Kg de muestra seleccionada en cantera (Ver “Anexos”), los cuales son secados en un horno rotatorio a 60 °C y son molidos para pasar un tamiz de 5 mm. Los 100 Kg se han distribuido en bolsas de 20 kg, una de las cuales ha sido la

utilizada para cuartearla en dosis de 500 g homogéneos. Los métodos de caracterización y análisis de las muestras se describen en el apartado de denominado “Métodos de caracterización y análisis”.

3.1.1.2. Fabricación y características de las barreras de arcilla compactadas.

Con las arcillas originales se prepararon pastillas de 2 cm de espesor y columnas compactadas de 0,5 cm de espesor, a la densidad que marca el ensayo Proctor modificado. Bajo estas condiciones de compactación, se determinó la permeabilidad de los materiales en una celda triaxial, mediante un método normalizado (MIMAM, 2003) en los laboratorios de geotécnica de la empresa GEOTECNIA y CIMIENTOS, S.A. Tomando como ejemplo los ensayos de laboratorio a microescala, primeramente se cuarteó la muestra homogénea de arcilla y se pesó la masa necesaria de las mismas para fabricar las pastillas de 80,8 cm³ de volumen (Tabla 3.1). En el cálculo se consideró la ecuación que relaciona masa, densidad y volumen (3.1). Por ejemplo, para el caso de la arcilla de Ariño:

$$Densidad = \frac{Masa}{Volumen} \quad (3.1)$$

$$1.88g/cm^3 = \frac{Masa}{80.8cm^3} \rightarrow Masa = 151.9g$$

Tabla 3.1: Densidad Proctor y humedad de las arcillas ensayadas. Peso de la pastilla, peso de la fracción arcillosa de la pastilla y peso del agua añadida para las diferentes arcillas ensayadas.

Muestra	Densidad Proctor (g/cm ³)	Humedad (%)	Peso arcilla (g)	Agua añadida (ml)	Peso pastilla (g)	Conductividad hidráulica (m/s)
Ariño	1,88	1,19	151,9	20,2	172,1	4,0 · 10 ⁻¹⁰
Bailén	1,85	1,79	149,5	20,2	169,7	1,9 · 10 ⁻¹⁰
Carboneros	2,02	1,12	163,2	16,4	179,6	8,2 · 10 ⁻¹⁰
Pantoja	1,76	1,96	142,2	22,51	164,7	1,7 · 10 ⁻¹⁰
El Papiol	2,05	2,09	165,6	14,04	179,6	5,2 · 10 ⁻¹⁰

Una vez pesada la cantidad de arcilla se procedió a la saturación en agua del material al 90%. Para ello consideró la humedad original de las arcillas (Tabla 3.1).

Por ejemplo, suponiendo que la humedad intrínseca de la arcilla de Ariño es 1,19%, aplicando esta proporción, en 151,9 gramos de arcilla, corresponderán a 1,80 gramos de agua.

El volumen que ocupa esta masa seca de arcilla se puede calcular teniendo en cuenta la densidad de las partículas sólidas ($G_{cuarzo} = 2.65g/cm^3$) tal y como se indica a continuación:

$$151.9 \times \frac{1}{2.65gcm^{-3}} = 57.3 cm^3 de arcilla seca$$

Por tanto, el volumen total de la pastilla menos el volumen de la arcilla seca, dará lugar al volumen de agua cuando está saturada:

$$80.8 - 57.3 = 23.5 \text{ cm}^3 \text{ de agua necesarios para saturar la arcilla}$$

El índice de saturación de las pastillas compactas es de $S=0,9$. Por tanto, la cantidad de agua necesaria para el caso de Ariño es 22,08 g de agua. Como la arcilla original ya contenía 1,8 gramos de agua, se precisan 20,2 gramos de agua.

Finalmente, la muestra arcillosa saturada y homogeneizada se coloca en el interior del molde cilíndrico de un volumen de $80,8 \text{ cm}^3$ (1,9 cm de ancho y 3,5 cm de radio) y se compacta con la ayuda de una prensa hidráulica. De este modo se obtienen las pastillas compactadas de arcilla (Figura 3.1).



Figura 3.1: Detalle de la pastilla de arcilla.

3.1.2. Lixiviados.

Con objeto de evaluar las arcillas frente distintas condiciones relacionadas con la evolución de los lixiviados durante el periodo de actividad de un vertedero, se han tenido en cuenta cuatro tipos de lixiviados.

En primer lugar, un lixiviado sintético, caracterizado por una elevada carga orgánica y pH ácido, cuya composición se deriva de la etapa acetogénica de la fermentación anaerobia de la materia orgánica (Tchobanoglous y col., 1994; Owen y Manning, 1997) en la que el pH puede alcanzar valores próximos a 5 (Tabla 3.2: L3).

En segundo lugar, se ha empleado un lixiviado real maduro, recogido en los colectores del vertedero de “Val en Joan” en El Garráf (Barcelona) (Tabla 3.2: L2) (Cuevas y col., 2010).

En tercer lugar, se ha preparado un lixiviado sintético con una composición similar al anterior (lixiviado “El Garráf”) donde toda la carga orgánica ha sido sustituida por acetato (Tabla 3.2: L1).

Finalmente, el lixiviado L4, corresponde con el lixiviado recogido en un vertedero mixto de residuos urbanos e industriales instalado desde hace 20 años en la región donde se ha muestreado la arcilla de El Papiol, en cuya base, desprovista de geomembrana se han realizado tres sondeos al objeto de estudiar los componentes mayoritarios de la pluma de contaminación.

Tabla 3.2: Características del lixiviado ácido, el lixiviado El Garráf y lixiviado sintético tipo El Garráf.

Parámetro	Unidades	Lixiviado sintético tipo El Garráf (L1)	El Garráf (L2)	Lixiviado acetogénico (L3)	Lixiviado vertedero sobre arcilla de El Papiol (L4)
pH		7,78	8,60	5,00	7,20
CH ₃ COO ⁻	mol/L	0,10	0,039	0,146	0,025
HCO ₃ ⁻	mol/L	0,15	n.d.*	n.d.*	n.d.*
Cl ⁻	mol/L	0,25	0,253	0,075	0,400
NH ₄ ⁺	mol/L	0,25	0,254	0,045	0,025
Na ⁺	mol/L	0,25	0,196	0,058	0,450
K ⁺	mol/L	-	0,059	0,013	0,012
Ca ²⁺	mol/L	-	$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,038	-
Mg ²⁺	mol/L	-	0,005	0,016	0,012
Cu	mol/L	-	$9,45 \cdot 10^{-7}$	-	$2,36 \cdot 10^{-6}$
Zn	mol/L	-	$4,89 \cdot 10^{-6}$	-	$4,89 \cdot 10^{-6}$
Pb	mol/L	-	$1,01 \cdot 10^{-6}$	-	$2,08 \cdot 10^{-6}$
Cd	mol/L	-	$<1,78 \cdot 10^{-7}$	-	$1,78 \cdot 10^{-7}$
Fe	mol/L	-	$4,83 \cdot 10^{-4}$	-	-

*n.d.: no detectado.

3.2. Diseños experimentales y estudios a distintas escalas.

3.2.1. Ensayos en columnas de lixiviación a macroescala (0,5 m de espesor).

En el año 2005 se instalaron 20 columnas de material saturado y compacto (a la densidad que marca el ensayo Proctor modificado (UNE 103-501-9)) de 0,5 metros de espesor por 0,25 metros de diámetro. Estos experimentos emulan las condiciones establecidas en el Real Decreto 1481/2001 (Figura 3.1) y se les ha denominado ensayos a macroescala. Las probetas utilizadas en los ensayos de macroescala eran columnas de metacrilato de 1 m de altura y 0,25 m de diámetro. En el diseño de las probetas se seleccionó este material con el fin de observar los cambios producidos en las arcillas y la difusión del lixiviado a lo largo del tiempo.

En el interior de las probetas se compactaron los 50 cm de los 5 tipos de arcilla (Ariño, Bailén, Carboneros, Pantoja y El Papiol) con la ayuda de un gato hidráulico mediante tongadas (Figura 3.2), realizándose 4 ensayos por cada tipo de arcilla.



Figura 3.2: Detalle de la fabricación por tongadas de los ensayos en columna.

Una vez compactadas las arcillas dentro de las probetas de metacrilato se procedió al llenado de las probetas con cuatro tipos distintos de lixiviado: agua destilada, lixiviado acetogénico, lixiviado sintético tipo “El Garráf” y lixiviado real “El Garráf (Figura 3.3, Tabla 3.2) (Cuevas y col., 2008). Sin embargo, para la realización de esta Tesis Doctoral, se han recopilado, estudiado y analizado los resultados de los ensayos citados para las cinco arcilla es contacto con L2 y L3.



Figura 3.3: Ensayos de macroescala con la arcilla de El Papiol.

Los ensayos correspondientes a las arcillas de Ariño, Carboneros y Pantoja estuvieron en funcionamiento durante 10 meses. La probeta de El Papiol, durante 6

meses y los ensayos de la arcilla de Bailén se dismantelaron en el año 2009, después de cuatro años desde su comienzo.

Una vez transcurrido el tiempo de exposición al lixiviado, se procedió al dismantelamiento de las probetas y análisis de los lixiviados y arcillas. Para ello se siguieron los siguientes pasos:

- Toma de muestras del lixiviado para su posterior análisis.
- Retirada de los lixiviados y toma de muestra de la arcilla en contacto con el lixiviado.
- Rotura de las probetas de metacrilato y muestreo de la arcilla a lo largo de toda la longitud de la probeta.

Los ensayos realizados con las muestras fueron:

- Determinación de la humedad en función de la profundidad.
- Análisis químico completo de los lixiviados finales.
- Determinación de aniones solubles en extracto acuoso 1:10 (sólido: líquido).
- Determinación de la mineralogía, superficie específica y propiedades de intercambio catiónico en la muestra de interfase con el lixiviado y otras cuatro muestras en función de la profundidad en los primeros 10 cm a partir del contacto con el lixiviado.

3.2.2. Descripción de los ensayos a microescala.

Los ensayos a microescala o de difusión llevados a cabo en el laboratorio simulan la difusión de los solutos a través de las arcillas compactadas que se encuentran en la base de los vertederos de residuos urbanos. De este modo, se puede estudiar la idoneidad de los materiales para actuar como barreras impermeables en los vasos de estos emplazamientos y obtener parámetros en condiciones controladas, que permitan la modelación de los procesos reactivos y su validación a escalas mayores.

El ensayo de laboratorio o ensayo a microescala consiste en poner en contacto agua y un lixiviado sintético con una arcilla saturada y compactada. Esta pastilla se sitúa dentro de una celda en cuyo extremo inferior se hace circular agua destilada, mientras que en el extremo superior transita un lixiviado sintético. No se ha considerado el proceso de advección, por lo que no se ha forzado a la solución a atravesar el material arcilloso de forma longitudinal (Figura 3.4).

La celda de difusión consiste en un reactor de acero cilíndrico en cuyo interior se sitúa un reactor, también cilíndrico, de teflón. Las pastillas de arcilla saturadas y compactadas se introducen en el reactor de teflón. En la parte inferior y superior de la celda se colocan filtros de teflón porosos que coinciden con los orificios de entrada y salida de las celdas por donde se hace circular el lixiviado y el agua, lo que hace suponer que ambas soluciones jamás atraviesan de forma directa el material arcilloso (Figura 3.5). Los solutos se distribuyen por la pastilla de arcilla mediante un transporte difusivo, generado por la diferencia de concentración en sales del agua intersticial de la arcilla y de la solución muy salina del lixiviado.

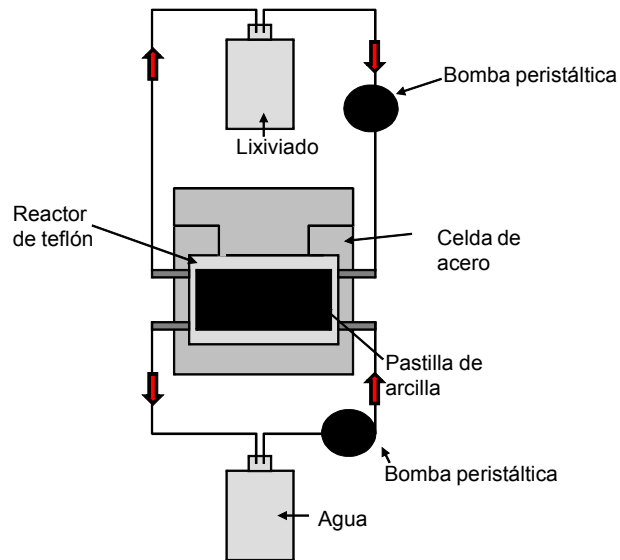


Figura 3.4: Esquema simplificado del ensayo de difusión de laboratorio.

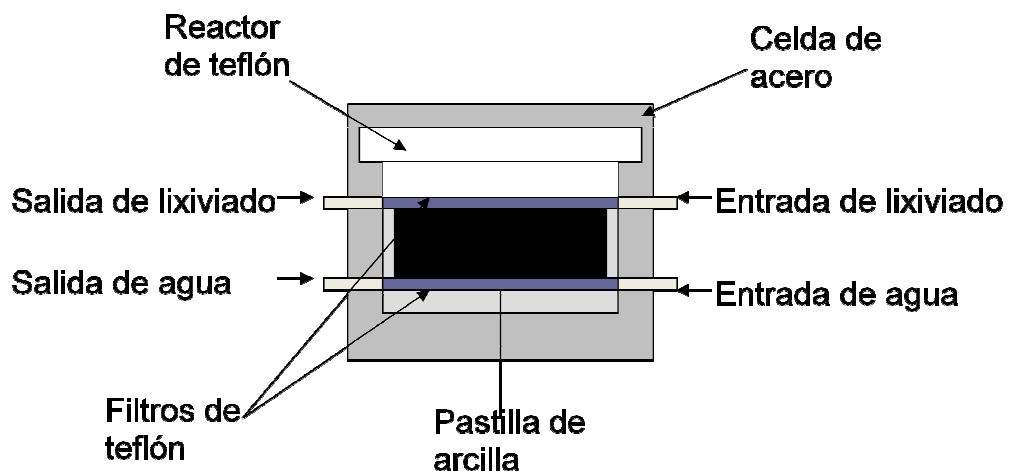


Figura 3.5: Esquema detallado de la celda de difusión.

El ensayo consta de tres fases:

Fase de estabilización: en esta etapa se recircula agua destilada en el extremo inferior de la celda, tal como se muestra en la Figura 3.6. De esta forma se consigue la saturación de las pastillas de arcilla.

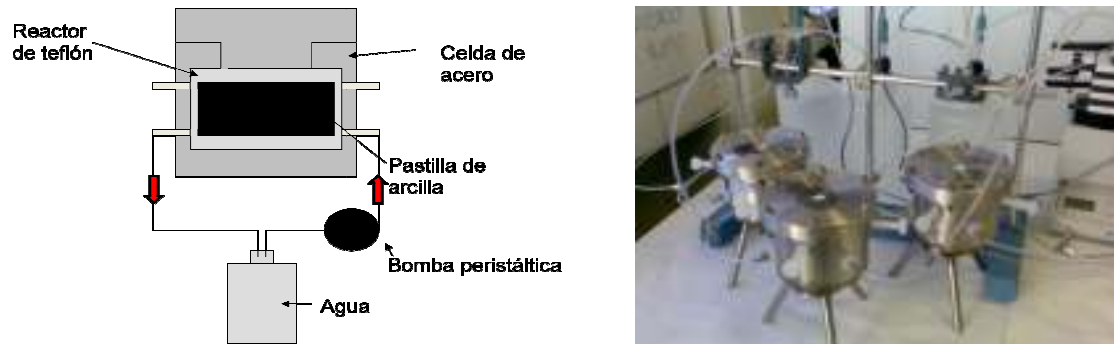


Figura 3.6: Esquema y detalle en la etapa de estabilización del ensayo de laboratorio.

Fase de difusión: durante esta etapa se recircula agua (A_{t0}), en el extremo inferior de la celda y lixiviado, en el extremo superior de la misma (Figuras 3.4 y 3.7). De este modo se observará la llegada del frente salino.



Figura 3.7: Detalle de la etapa de difusión del ensayo de laboratorio.

Fase de desmantelamiento: en esta fase se procede al desmantelamiento de la celda (Figura 3.8) para un posterior estudio detallado de las propiedades físico-químico de las arcillas.



Figura 3.8: Detalle de la etapa de desmantelamiento en la pastilla saturada después del ensayo de difusión.

3.2.2.1. Ensayos de difusión de larga duración.

Los ensayos de larga duración aportan información de los cambios físico-químicos acaecidos en los materiales arcillosos en contacto con soluciones altamente salinas. Sin embargo, no aportan información sobre perfiles de difusión de solutos, ya que, al tiempo del experimento, se produce una distribución homogénea de los solutos a través de la arcilla.

La duración de dichos ensayos ha sido de dos meses para la fase de estabilización y de otros dos para la de difusión. Pasado este tiempo se ha procedido al desmonte y caracterización de la pastilla de arcilla.

Como medida de control se ha medido diariamente la conductividad en el tanque de agua.

Las pastillas de arcilla se dividieron en tres secciones longitudinales (Figura 3.9) (dos secciones de 3,25 cm de longitud y una sección central de 5,0 mm de longitud). La muestra central se dividió, a su vez, en dos submuestras. La primera, para calcular la humedad de la pastilla y la segunda, para realizar una sección pulida a estudiar por microscopía óptica y electrónica. Posteriormente, una de las secciones de 3,25 cm de longitud se dividió en cinco fracciones transversales de 4 mm de grosor numeradas del uno al cinco (excepto Carboneros, que se subdividió en 4 secciones de 5 mm numeradas del 1 al 4). La sección número uno corresponde con la fracción arcillosa en contacto con el lixiviado, mientras que la sección número cinco (número 4 en el caso de Carboneros) coincide con el material arcilloso en contacto con el agua.

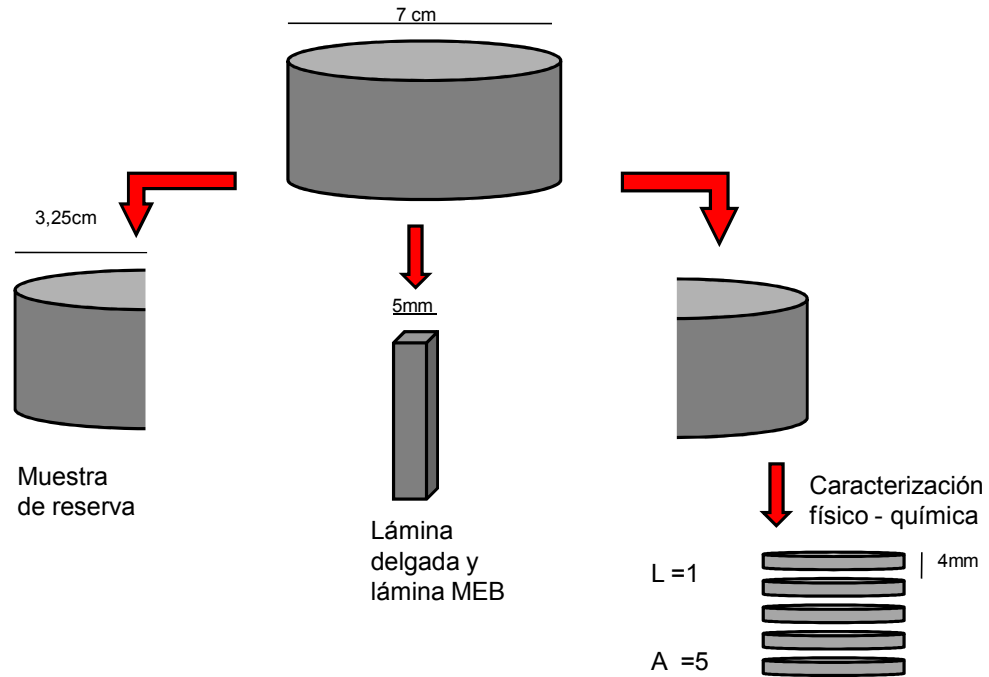


Figura 3.9: Esquema de la división de la pastilla de arcilla en el ensayo de larga escala de tiempo.

3.2.2.2. Ensayos de difusión de corta duración.

Los ensayos de difusión de corta duración fueron planteados con la idea de estudiar la entrada del frente salino a través de las pastillas de arcilla, es decir, estudiar los perfiles de difusión de los solutos. La duración de dichos ensayos fue de una semana para la fase de estabilización y una semana para la fase de difusión. Pasado este tiempo se procedió al desmonte y caracterización de la pastilla de arcilla.

Como medida de control se ha medido diariamente la conductividad en el tanque de agua y se ha tomado un mililitro de muestra de dicho tanque con el fin de analizar los aniones disueltos.

Las pastillas de arcilla se dividieron en tres secciones transversales de 0,7 cm de grosor. Dichas secciones fueron numeradas del 1 al 3, siendo la número 1 la sección en contacto directo con el lixiviado y la número 3, la adyacente al agua (Figura 3.10).

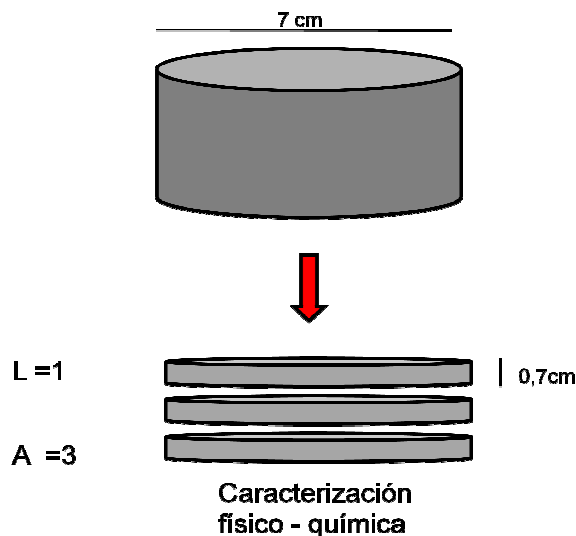


Figura 3.10: Esquema de la división de la pastilla de arcilla en el ensayo de corta escala de tiempo.

3.2.3. Ensayo de validación con la arcilla de Bailén.

Una vez finalizados las pruebas a microescala se realizó un último ensayo de difusión con dos objetivos prioritarios: solucionar algunos problemas experimentales detectados en los ensayos anteriores y validar los modelos numéricos obtenidos de los mismos.

En cuanto al primer objetivo, se utilizó un filtro de acero sinterizado rígido debido a que los filtros de teflón utilizados en los ensayos a microescala se deforman con facilidad, lo que provoca un ligero alabeado de la pastilla. Así, se ha evitado utilizar una bomba peristáltica, ya que la rotura de los capilares de la bomba producía fugas en los experimentos, lo que limitaba el control de los mismos. Finalmente, el experimento se ha desarrollado en total ausencia de luz que no incide en ningún momento ni en la arcilla ni en la distribución del lixiviado.

La arcilla seleccionada para este ensayo de validación fue Bailén, debido a su contenido en esmectita, carbonatos y yeso, minerales accesorios comunes en las arcillas utilizadas como materia prima. Para ello se realizó una pastilla compactada a la densidad Proctor de 11 cm de espesor y 7 cm de diámetro con la ayuda de la prensa hidráulica. La humedad de esta pastilla fue del 98% de saturación. Esta pastilla se introdujo en un reactor de teflón y este último, a su vez, en un reactor de acero para evitar la deformación de la pastilla de arcilla.

Al igual que los ensayos a microescala, el experimento se llevó a cabo en tres etapas: estabilización, difusión y desmantelamiento.

Durante la etapa de estabilización se procedió a la saturación de la pastilla correspondiente a la arcilla de Bailén mediante la inyección de agua destilada por la parte superior del reactor durante una semana (Figuras 3.11 y 3.12).

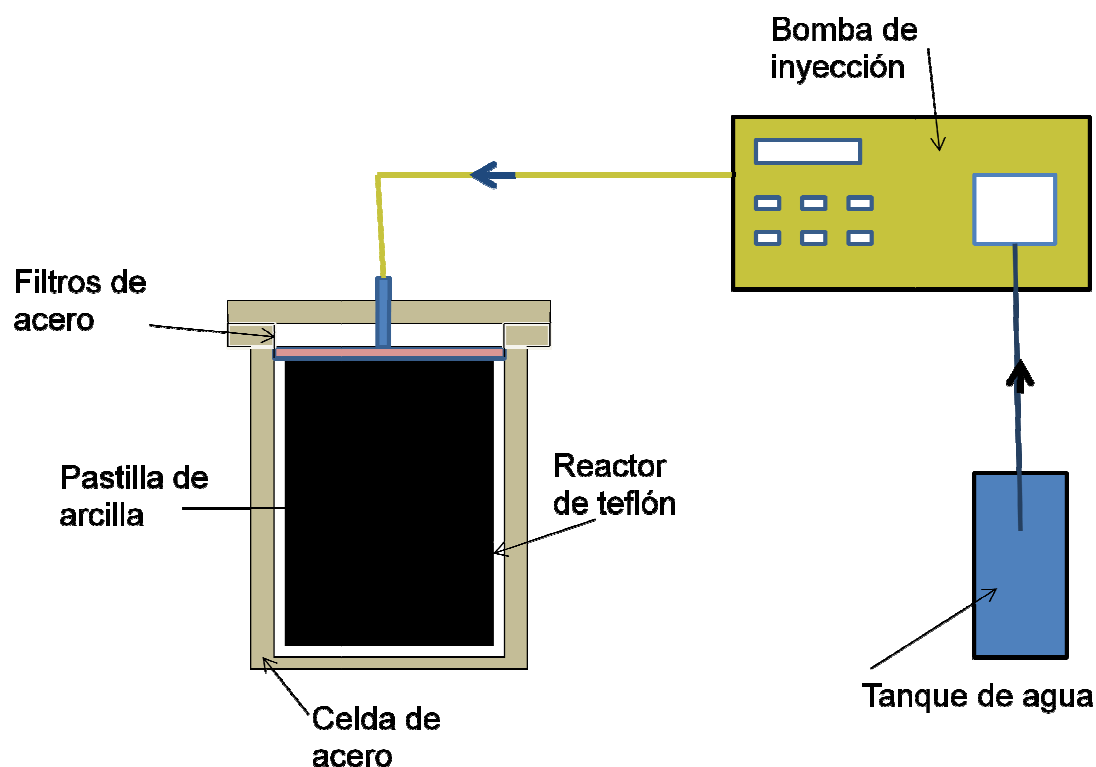


Figura 3.11: Esquema de la etapa de estabilización del ensayo de validación con la arcilla de Bailén.



Figura 3.12: Detalle de la etapa de estabilización del ensayo de validación con la arcilla de Bailén.

En la etapa de difusión se puso en contacto el lixiviado sintético de tipo acetogénico (Tabla 3.2: L3) con la pastilla saturada de arcilla durante 77 días (Figuras

3.13 y 3.14). El experimento se mantuvo a una temperatura constante de 25- 30°C. El lixiviado se mantuvo en agitación constante. Por último, se conectó el tanque del lixiviado con un tanque de teflón sellado herméticamente y con un manómetro con el fin de medir la presión de CO₂ generada durante el tiempo de duración del ensayo. En este sentido se puede afirmar que no se produjo un incremento de presión detectable superior a la presión atmosférica.

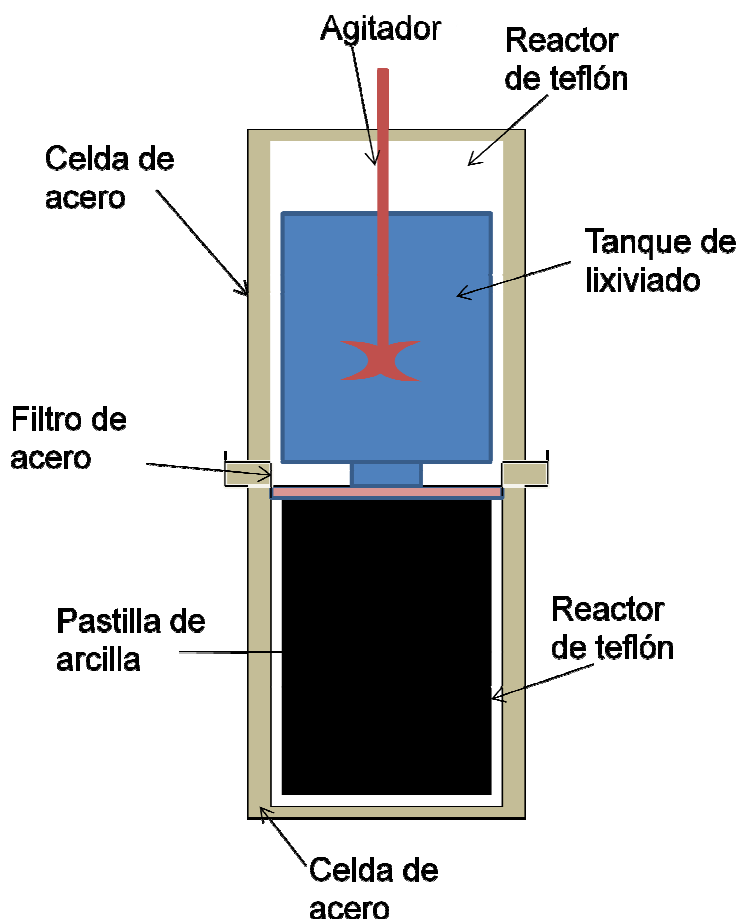


Figura 3.13: Esquema simplificado de la etapa de difusión del ensayo de validación con la arcilla de Bailén.

En la etapa de desmantelamiento se procedió al desmonte de las celdas y recogida de las muestras de lixiviado y arcilla. La arcilla se dividió en 6 secciones (1 sección de 1 cm de espesor (contacto arcilla-lixiviado) y 5 secciones de 2 cm de espesor). En el contacto arcilla-lixiviado se analizó la mineralogía de las muestras mientras que en el resto de las secciones se realizó un estudio exhaustivo de las arcillas (propiedades físicas, químicas y composición mineralógica).



Figura 3.14: Detalle de la etapa de difusión del ensayo de validación con la arcilla de Bailén.

3.2.4. Vertedero real.

En el proyecto de investigación en el que se enmarca esta Tesis Doctoral, “La difusión de contaminantes en las barreras de vertederos urbanos y su evolución en el tiempo” (A113/2007/3-02.6), se realizaron varios sondeos en siete vertederos antiguos desprovistos de geomembrana de distintos puntos de España (GEOCISA y UAM, 2010; Regadío y col., 2007) donde se evaluó el comportamiento de arcillas naturales frente a lixiviado.

Se ha seleccionado uno de estos vertederos (Z4V1: Figura 3.15) situado en una localización sobre una arcilla muy similar a la de El Papiol, con el fin de simular de forma numérica el comportamiento geoquímico de los materiales en la base del vertedero a la largo del tiempo (20 años).



Figura 3.15: Fotografía aérea del entorno del vertedero Z4V1. (Imagen tomada de SIGPAC).

Desde un punto de vista geológico, en la zona cercana al vertedero afloran depósitos limosos de edad cuaternaria, con afloramientos locales de materiales terciarios, con presencia de arenas, areniscas, conglomerados, limolitas y arcillas. La zona presenta relieves suaves con cotas entorno a 110-130 m. La red de drenaje se dispone, en general, en dirección NW-SE (GEOCISA y UAM, 2010). El sustrato del ámbito inmediato del emplazamiento presenta una alternancia de arcillas, areniscas y conglomerados. Las arenas se disponen en lentejones. La zona estudiada consta de niveles de mayor contenido relativo en limos y arcillas, que constituyen la base del emplazamiento del vertedero (Figura 3.16).

En cuanto al tipo de lixiviado, este vertedero ha recibido un aporte conjunto de residuos industriales y urbanos, desde los que se lixivia un mayor contenido salino inorgánico que orgánico.

En dicho emplazamiento, se han realizado tres sondeos, cuyas dimensiones se muestran en la Tabla 3.3.

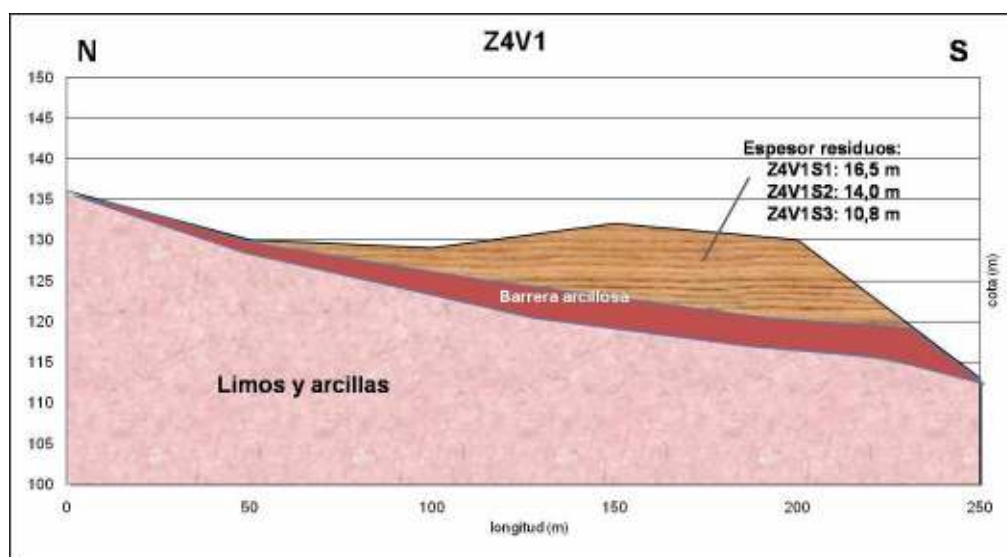


Figura 3.16: Perfil transversal N-S en la zona central del vertedero. (Imagen tomada de GEOCISA y UAM, 2010).

Tabla 3.3: Espesor de los residuos y profundidad total de los sondeos realizados en el vertedero Z4V1.

Nombre del sondeo	Espesor de residuos (m)	Profundidad total del sondeo (m)
Z4V1S1	16,5	19,5
Z4V1S2	14,0	19,0
Z4V1S3	10,8	14,0

3.3. Métodos de caracterización y análisis.

3.3.1. Caracterización de la fase sólida.

Se ha realizado una caracterización física, mineralógica, química, y en algún caso mecánica, de las muestras sólidas. En la Figura 3.17 se observa un esquema simplificado del proceso de caracterización de las muestras. Las determinaciones en todos los experimentos han sido similares. Además, como indica la figura, cada una de las secciones de arcilla se dividió en tres submuestras (M1, M2 y M3). La primera se utilizó para realizar una caracterización física y mineralógica; la segunda, para determinar las propiedades químicas de las arcillas y la última, para calcular la densidad de las mismas.

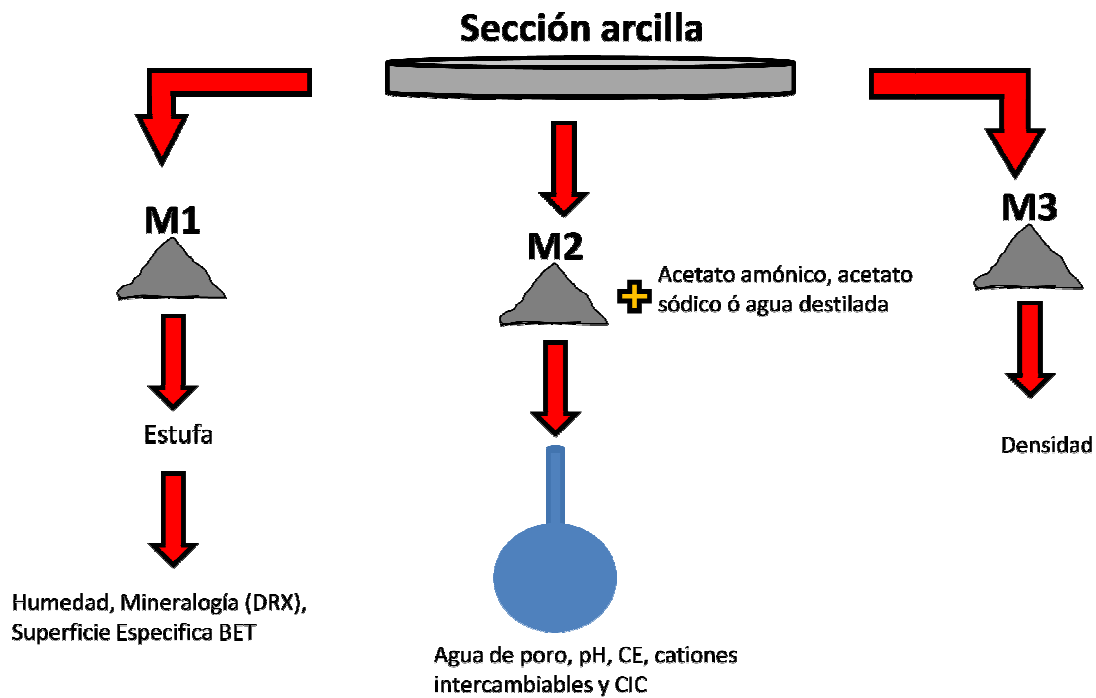


Figura 3.17: Esquema simplificado de caracterización de las muestras.

3.3.1.1. Humedad.

La humedad de la muestra (w) (M1: Figura 3.17) se determinó según los métodos oficiales de análisis de suelos. Para ello, se pesan 0,5 gramos de muestra y se introducen en una estufa a 110°C durante 24 horas. Pasado ese tiempo, se pesa la muestra y se calcula la humedad siguiendo la siguiente expresión (3.2):

$$w(\%) = \left(\frac{P_2 - P_3}{P_3 - P_1} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Siendo, P_1 , el peso del crisol, P_2 , el peso del crisol más el peso de la muestra húmeda y P_3 , el peso del crisol más el peso de la muestra seca.

3.3.1.2. Mineralogía mediante Difracción de Rayos X (DRX).

La caracterización mineralógica total de las muestras se ha llevado a cabo mediante DRX utilizando el método del polvo desorientado (Schultz, 1964; Moore y Reynolds, 1989). El difractómetro utilizado ha sido un PANalytical X'Pert PRO con analizador de grafito y radiación α de Cu. Las condiciones de barrido han sido las siguientes: 20 mA y 40 KV, con un tamaño de paso de 0,016 °2 θ y un tiempo de exposición de 100 s por paso. La cuantificación de los minerales se ha realizado siguiendo la Norma Española de Cuantificación de Sepiolita (UNE- 22-161-92), con ayuda del software para el tratamiento de datos DRXWIN (Primo, 1999).

Según esta norma se eligen las siguientes reflexiones para cuantificar los minerales que aparecieron durante el proceso de recogida de espectros, con sus poderes

reflectantes (Tabla 3.4). Estos poderes reflectantes son análogos a los publicados por Schultz, 1964.

Tabla 3.4: Reflexión y poder reflectante utilizados en la cuantificación de las fases minerales.

Mineral	Reflexión, d (Å)	Poder reflectante
Filosilicatos	4,47	0,1
Dolomita	2,88	1
Feldespatos Potásicos	3,18	1
Plagioclasas	3,24	1
Cuarzo	4,26	0,25
Calcita	3,03	1

Esta caracterización mineralógica requiere un tratamiento previo de la muestra. La muestra seca (M1: Figura 3.17) se muele en un micromolino de bolas RETSCH MM200, en porciones de 2 g durante 10 minutos, para asegurar una molienda a tamaños menores de 5 micras (Ruiz de León y col., 2003). Posteriormente, se pesa 1 gramo de muestra en polvo y se añade 0,1 gramos de ZnO en un mortero de ágata. La adición de este óxido es como patrón interno (Srodon y col., 2001). Sin embargo, a pesar de este patrón interno, se puede asumir un error relativo del 10% en la semicuantificación de los minerales.

En las columnas a macroscale de 0,5m y de 6 a 10 meses de tiempo de contacto se estudió la fracción < 2µm, mediante la realización de agregados orientados, secos al aire, solvatados con glicerol y tratados a 550°C durante 2 horas, siguiendo las técnicas descritas en (Moore y Reynolds, 1989). De esta forma se determinaron los tipos de filosilicatos y su alterabilidad en ensayos de larga duración.

3.3.1.3. Superficie específica mediante el método BET.

La superficie específica de las muestras secas y molidas (M1: Figura 3.17) se determinó mediante la metodología BET (análisis de la isoterma de adsorción de nitrógeno gas e interpretación mediante la ecuación de Braunauer, Emmet y Teller, BET) en un equipo micromeritics® GEMINI usando un programa de análisis estandarizado para obtener una isoterma de cinco puntos.

La etapa de desgasificación previa, consiste en introducir 0,20 gramos de muestra en la estufa durante 20 horas a 95°C y luego limpiar las superficies de las muestras con He (pureza 99.9%) a 90°C durante 18 horas (UNE 22-164/94). Este proceso se realiza a 90°C para no introducir alteraciones estructurales por deshidratación en la arcilla, evitando pérdidas en materiales de baja densidad (Cuevas y col., 1999).

3.3.1.4. Extracción y determinación del agua de poro, cationes de cambio y CIC de la arcilla.

La submuestra M2 (Figura 3.17) se divide, a su vez, en otras tres submuestras (M2a, M2b y M2c); la primera, para determinar el agua de poro de los materiales

mediante la técnica del extracto acuoso y las otras dos para medir los cationes de cambio y CIC (Figura 3.18).

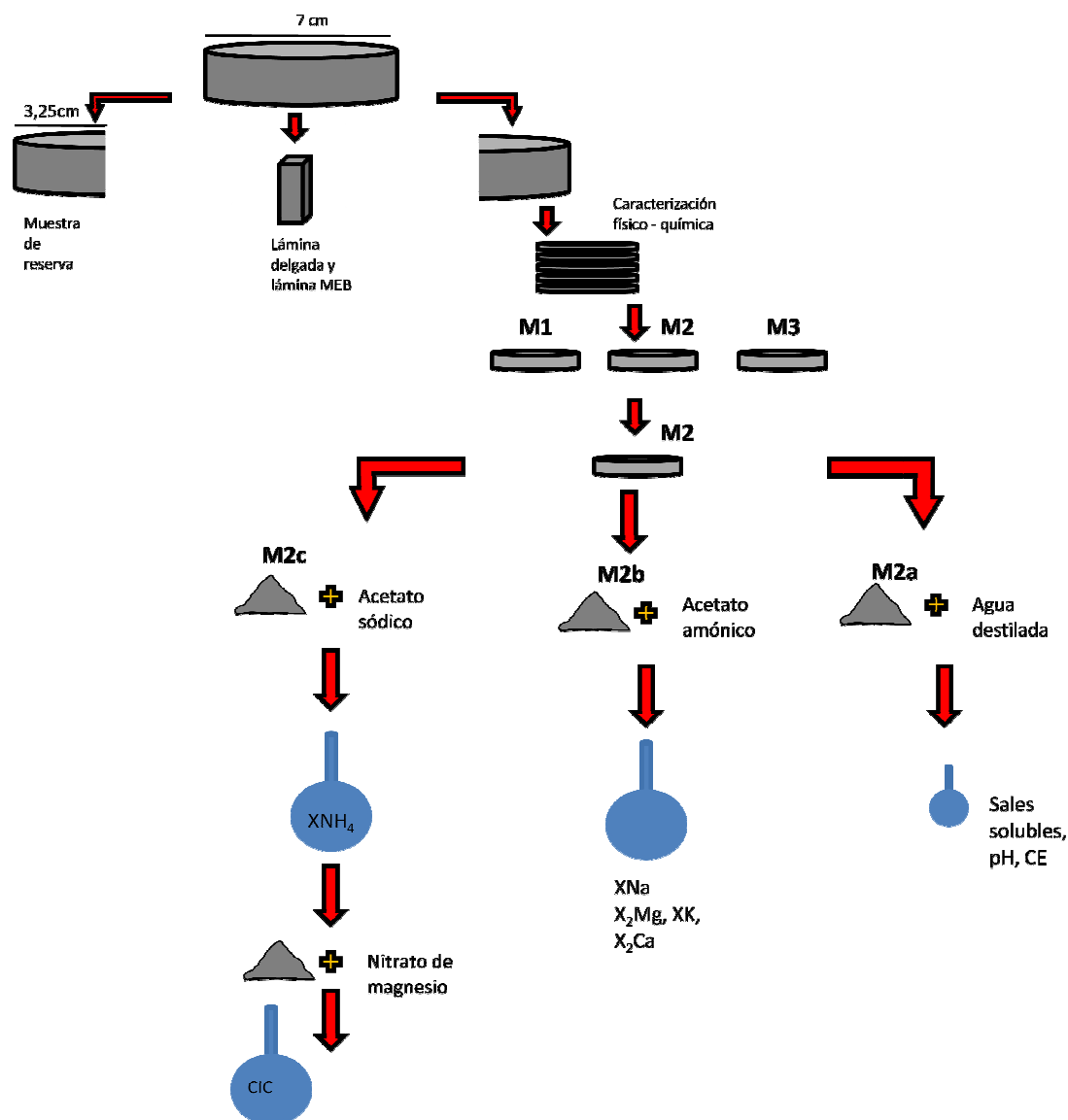


Figura 3.18: Esquema de la caracterización química del agua de poro, cationes intercambiables y capacidad de intercambio catiónico de la arcilla después del ensayo de larga duración.

Para la determinación del agua de poro se pesaron 3 gramos de muestra y se pusieron en contacto con 50 ml de agua destilada durante 24 horas (Figura 3.18: M2a), posteriormente, se agita la muestra durante 24 horas en un agitador de vaivén, asegurando, en todo momento, que la arcilla se encontrará en suspensión mediante varios ciclos de 10 segundos en ultrasonidos. Pasado ese tiempo, se procede a la centrifugación de la muestra durante 10 minutos a 4000 rpm y se separa el sobrenadante y el sólido. La extracción del agua de poro mediante un extracto acuoso supone la disolución de minerales solubles como calcita, dolomita y yeso, por lo que los resultados de Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} están sobreestimados.

En el caso de tener muestra suficiente, además de los extractos acuosos descritos anteriormente, se realizó la extracción del agua de poro mediante la técnica de consolidación a alta presión, squeezing, a temperatura de laboratorio (25°C). En este caso, se fabrica una pastilla de arcilla de 70 – 80 gramos que se introduce en una celda de teflón y está en una celda de acero. La pastilla se compacta empujando por un extremo, mientras que en el extremo opuesto de la celda se dispone una jeringa donde se recoge el agua de poro (Figura 3.19).

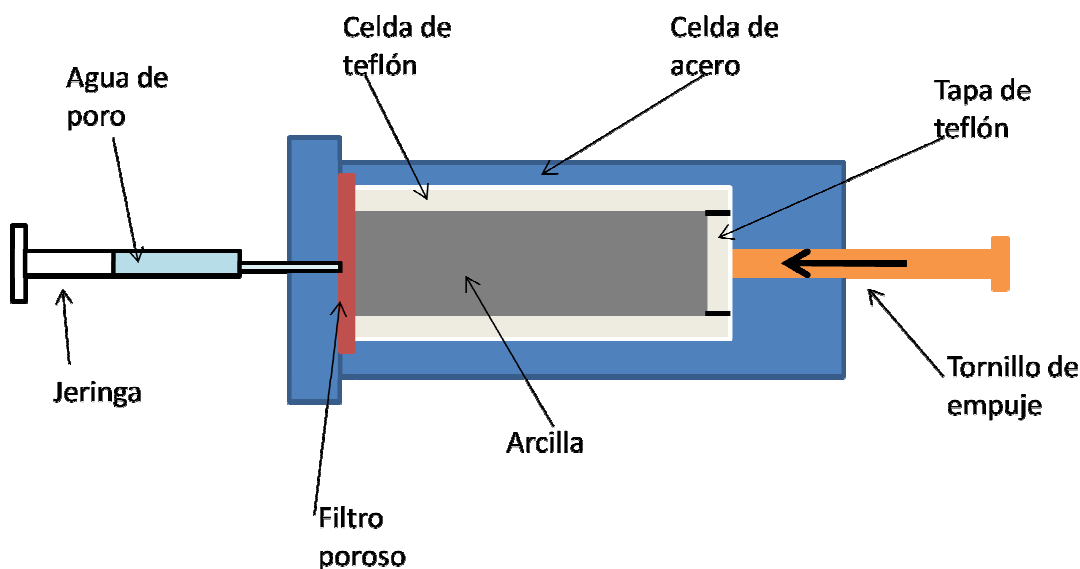


Figura 3.19: Esquema de la técnica de consolidación de alta presión, squeezing.

Los cationes y aniones solubles del sobrenadante se analizaron por cromatografía iónica (HPLC MetrohmTM 882 Compact IC). Además, se determinó la conductividad eléctrica y el pH ayudándose en el primer caso de un electro selectivo (MetrohmTM 761 Compact IC) mientras que para el pH se utilizó un valorador automático Orion 960.

Para la extracción de los cationes de cambio se trató a la arcilla con acetato amónico a pH 7 (Thomas, 1982) (M2b: Figura 3.18). De este modo se intercambia el catión NH_4^+ por Ca^{2+} , Na^+ , K^+ y Mg^{2+} del complejo de cambio. Se pesan 3 gramos de arcilla y se ponen en contacto con 25 ml de acetato amónico durante 20 minutos en una agitador de vaivén asegurando que la muestra se encuentre en suspensión mediante un ciclo de ultrasonidos de 10 segundos. Pasado este tiempo, la muestra se centrifuga a 4000 rpm durante 10 minutos y se retira el sobrenadante en un matraz de 100 ml. Este proceso se realiza tres veces. Una vez finalizado se enrasa en matraz de 100 ml. XNa y XK fueron determinados por fotometría de llama y X_2Ca y X_2Mg por Absorción Atómica.

Para NH_4^+ se utilizó el mismo procedimiento descrito arriba, pero empleando acetato sódico a pH 8 en vez de acetato amónico (M2c: Figura 3.18). De este modo, el catión Na^+ se intercambia por el catión NH_4^+ . XNH_4 se analiza con un electrodo selectivo de NH_4^+ Orion 960.

Tras el tratamiento de la muestra con acetato sódico, el sólido se utilizó para determinar la Capacidad de Intercambio Catónico (CIC) de la arcilla (M2c: Figura 3.18). Se eliminó el exceso de sal de la arcilla mediante varios lavados con etanol (hasta que la conductividad eléctrica de la arcilla fuera inferior a 0,02 dS/m). Después se trató la arcilla con una disolución de nitrato de magnesio (0,5 M) a pH 5 (con el fin de desplazar el Na^+ con Mg^{2+}) y se determinó la CIC a partir del contenido en Na^+ extraído por fotometría de llama (metodología modificada de Rhoades, 1982).

3.3.1.5. Determinación de la densidad de un suelo inalterado.

La determinación de la densidad de las muestras se realizó mediante dos metodologías distintas: técnica de la densidad de un suelo inalterado mediante mercurio y técnica de la balanza hidrostática. Este ensayo se efectuó sobre las arcillas de Bailén y El Papiol después del ensayo de corta duración, ya que son los materiales de mayor contenido en esmectita (12% y 16%, respectivamente) y en consecuencia, susceptibles de experimentar variaciones de densidad por cambio de volumen en estos experimentos. De hecho, en algunos casos, al comienzo de la etapa de difusión del lixiviado, se generaban reajustes en el interior de la celda que provocaban fugas en el circuito, lo que llevó a comprobar la existencia de cambios de volumen en las pastillas generadas por el contacto con el lixiviado altamente salino debidos a cambios en la succión de la muestra.

La determinación de la densidad mediante la técnica del mercurio, consiste en sumergir el fragmento de arcilla en un tanque con mercurio y pesar el mercurio desplazado (Figura 3.20). El volumen del elemento desplazado corresponde con el volumen de la muestra, por lo que conociendo la densidad del mercurio y el peso del mismo, se puede conocer el volumen de mercurio y por tanto, el volumen de la muestra.

Esta medida se realizó cinco veces por cada submuestra y se calculó la media de los datos obtenidos. Sin embargo, se pudo comprobar que no es una metodología muy fiable ya que es difícil sumergir por completo el fragmento pequeño de muestra dentro del tanque de mercurio, quedando siempre burbujas de aire.

A la vista de los resultados obtenidos con el método del mercurio se procedió a la repetición de los ensayos. En esta ocasión se utilizó el método de la balanza hidrostática (Figura 3.21). Para ello, la sección de arcilla se impermeabilizó con parafina, evitando de este modo que la muestra perdiera humedad al estar en contacto con la atmósfera. Suponiendo que la muestra está saturada, la parafina no puede entrar en los poros de arcilla ya que estos están llenos de agua. De este modo, se puede sumergir la muestra en agua para proceder al cálculo de la densidad mediante una balanza hidrostática.

Al colocar el fragmento de muestra en agua, el volumen del agua desplazado corresponde con el volumen de la muestra, por lo que se puede determinar su densidad conociendo la masa. Se realizó una corrección de la densidad del suelo teniendo en cuenta la masa y densidad de la parafina utilizada para impermeabilizar la muestra.

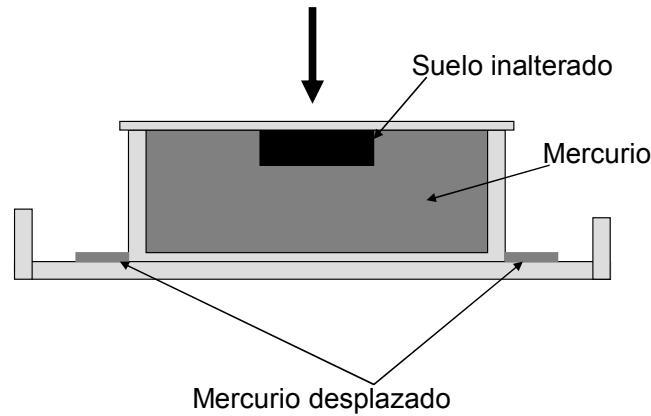


Figura 3.20: Esquema de la técnica de medida de la densidad por el método del mercurio.

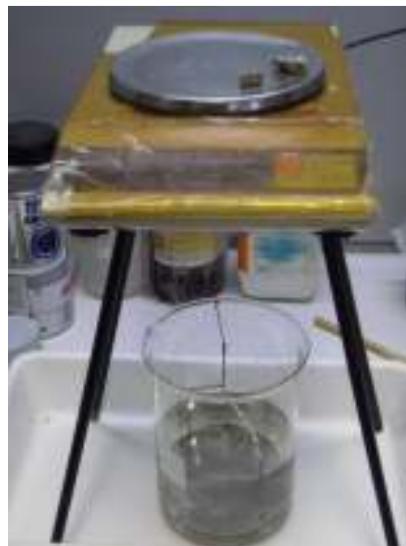


Figura 3.21: Detalle de la técnica de determinación de la densidad por el método de la balanza hidrostática.

3.3.1.6. Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental.

A través de los cortes longitudinales de las arcillas arcillosas después del ensayo de larga duración (Figura 3.9) se han estudiado los perfiles de elementos mayores en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) con análisis de energías dispersivas de Rayos X (EDX). El equipo utilizado ha sido un PHILIPS modelo XL 30 con fuente de wolframio.

A continuación, se observaron las láminas preparadas para el MEB (Figuras 3.22 – 3.26). Como se aprecia en las figuras, las muestras no se caracterizan por una textura homogénea, si no que se distinguen fácilmente los minerales que las forman.



Figura 3.22: Lámina de Ariño para SEM (la parte superior corresponde con la zona en contacto con el lixiviado, la parte inferior con el contacto agua – arcilla).



Figura 3.23: Lámina de Bailén para SEM (la parte superior corresponde con la zona en contacto con el lixiviado, la parte inferior con el contacto agua – arcilla).

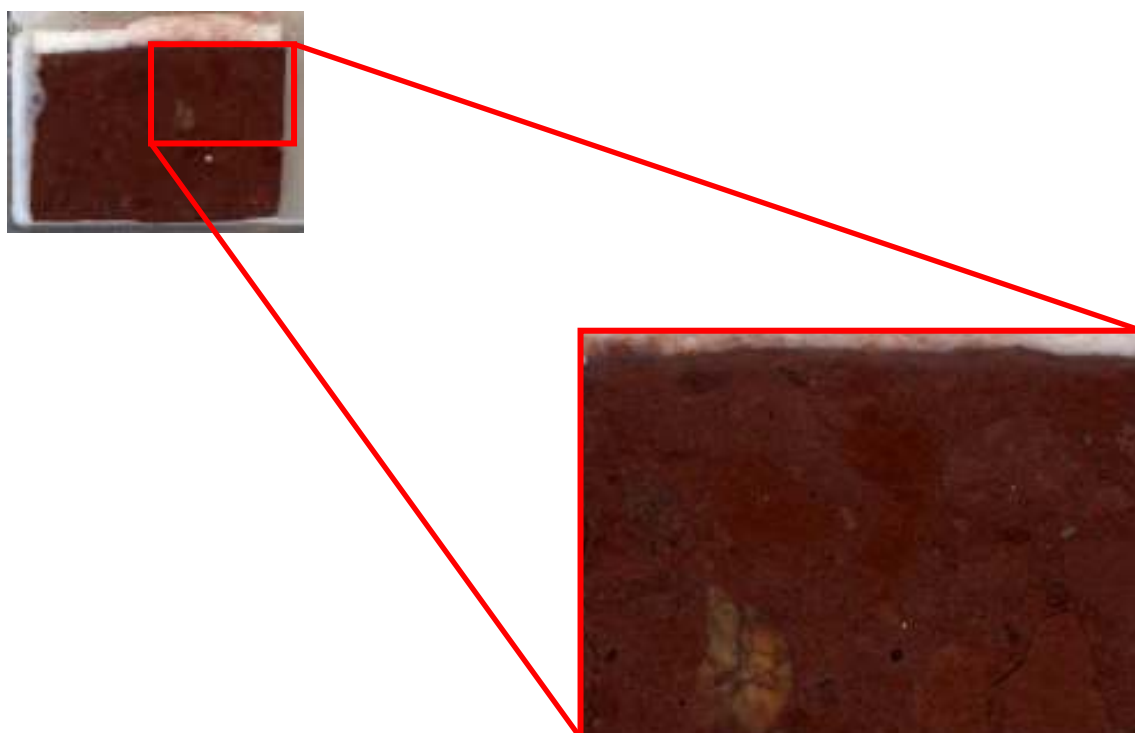


Figura 3.24: Lámina de Carboneros para SEM (la parte superior corresponde con la zona en contacto con el lixiviado, la parte inferior con el contacto agua – arcilla).

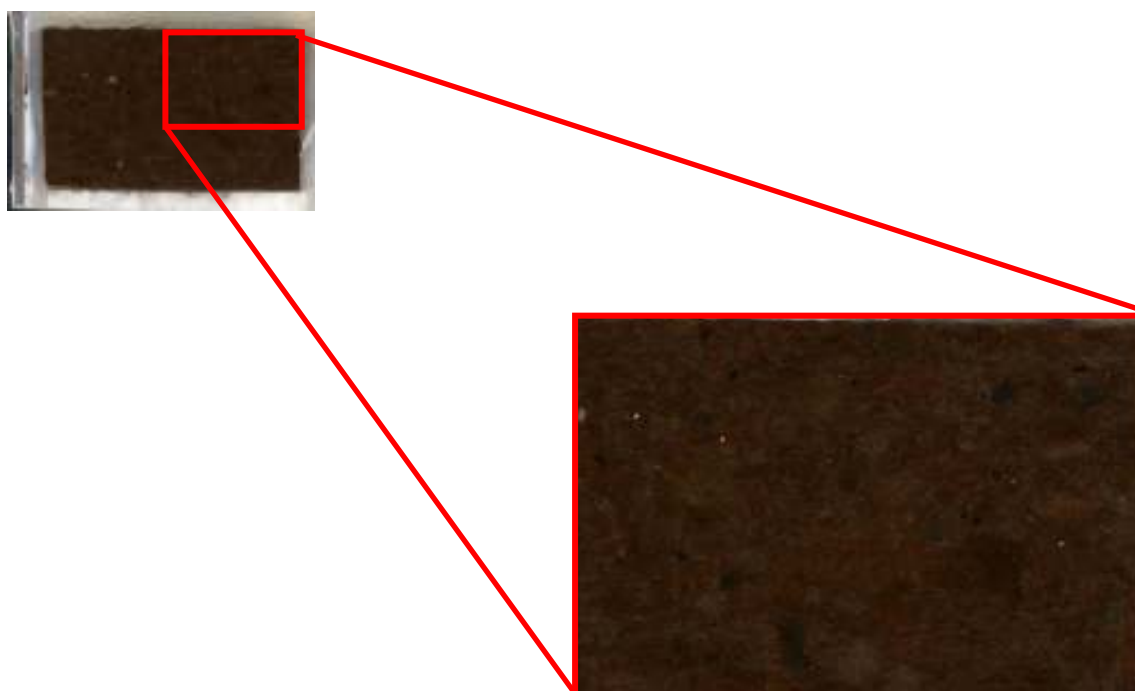


Figura 3.25: Lámina de Pantoja para SEM (la parte superior corresponde con la zona en contacto con el lixiviado, la parte inferior con el contacto agua – arcilla).

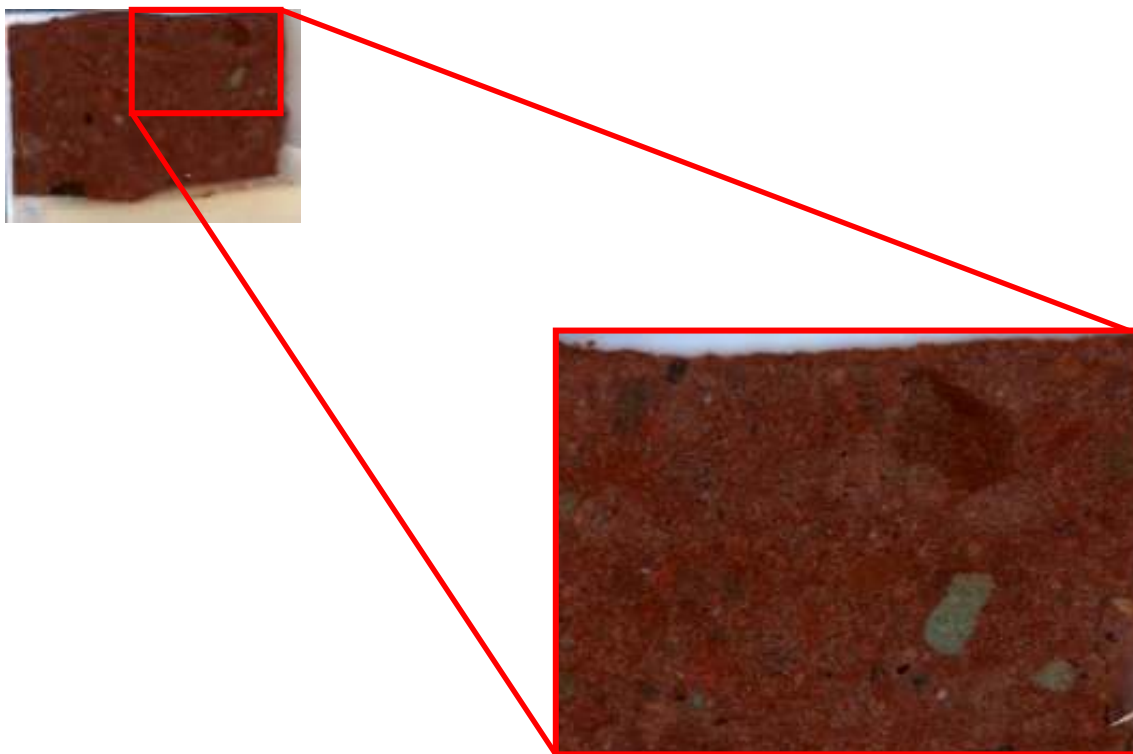


Figura 3.26: Lámina de El Papiol para SEM (la parte superior corresponde con la zona en contacto con el lixiviado, la parte inferior con el contacto agua – arcilla).

3.3.1.7. Microscopía óptica.

El estudio de la fábrica de las arcillas después del ensayo de larga duración se desarrolló con la ayuda de un microscopio petrográfico Ortho Plan Pol Leitz. Se realizaron láminas delgadas de los cortes longitudinales de las pastillas según el método descrito por [Cobeña y col., \(1999\)](#). El estudio de estas láminas delgadas se llevó a cabo tanto con luz blanca como con luz polarizada, teniendo en cuenta factores como la composición mineralógica, la forma de los granos y la orientación de los materiales.

Como se puede apreciar no se ha efectuó un estudio de microscopía de las muestras después del ensayo de corta duración ya que como se explicó anteriormente, este ensayo fue realizado para describir los perfiles de difusión, mientras que la finalidad del ensayo de larga duración era el estudio de los cambios mineralógicos y texturales de las pastillas.

3.3.2. Caracterización de la fase acuosa.

Al finalizar el ensayo se analizaron los cationes y aniones solubles en el tanque del agua del extremo inferior por cromatografía iónica (HPLC MetrohmTM 882 Compact IC). Además, se determinó la conductividad eléctrica y el pH ayudándose, en el primer caso, de un electro selectivo (MetrohmTM 761 Compact IC) mientras que para el pH se utilizó un valorador automático Orion 960.

3.4. Simulación de los experimentos de difusión.

Una vez finalizados los ensayos de laboratorio a microescala, se procedió al desarrollo de un modelo numérico que permitiera describir los procesos físicos y geoquímicos que ocurrían en las arcillas ensayadas y a su vez, predecir el comportamiento futuro de las mismas como materiales de la base de un vertedero de residuos urbanos.

La validación de estos modelos se ha llevado a cabo con la simulación de ensayos a diferentes escalas: ensayos en probetas de 0,5 metros de las arcillas de Bailén y El Papiol, el ensayo de validación de la arcilla de Bailén y el caso de un vertedero real sobre la arcilla de El Papiol.

3.4.1. Construcción del modelo.

La construcción de un modelo numérico capaz de reproducir los datos analíticos obtenidos en el laboratorio se llevó a cabo con el código geoquímico RetrasoCodeBright (RCB) (Saaltink y col., 2005). Este programa resulta del acoplamiento de dos códigos distintos: CodeBright (COupled DEformation of BRIne Gas and Heat Transport) y Retraso (REactive TRAnsport of SOLutes). El primer código es capaz de simular procesos termo-hidro-mecánicos (Olivella y col., 1996; Departamento de Ingeniería del Terreno, 2002) mientras que el segundo, soluciona problemas de transporte reactivo (Saaltink y col., 2004). Por tanto, con este código geoquímico se pueden predecir problemas de:

- Simulación de flujo líquido o gaseoso.
- Simulación de transporte de calor.
- Condensación y evaporación de agua junto con sus efectos en transporte de calor.
- Simulación de procesos meteorológicos como condiciones de contorno.
- Simulación de transporte (advección, dispersión y difusión) de soluciones químicas en fases líquidas o gaseosas.
- Simulación de reacciones químicas como: reacciones ácido-base, redox, intercambio catiónico, precipitación y disolución de minerales (tanto en cinética como en equilibrio), etc.
- Cambios en la porosidad y permeabilidad de la muestra debido a procesos de precipitación / disolución de minerales.
- Cambios en las propiedades de flujo debido a procesos relacionados con soluciones acuosas.

En este estudio, se intentó solucionar problemas relacionados con los cuatro últimos puntos.

Anteriormente al desarrollo de este modelo se realizaron varias pruebas con el programa geoquímico PHREEQC vs 17 (Pakhurst y Appelo, 1999), pero debido a que este programa no es capaz de predecir cambios en la mecánica de los materiales (como por ejemplo, cambios en la porosidad y succión de las muestras), se optó por la utilización de otros códigos geoquímicos. De igual forma, se intentaron realizar simulaciones con CodeBright (Departamento de Ingeniería del Terreno, 2002), pero en

este caso solo se podía predecir el comportamiento mecánico de las arcillas, por lo que con estos programas por separado no se llegaba a un estudio completo de todos los procesos presentes en el experimento. De ahí surgió la necesidad de la utilización de RetrasoCodeBright. No obstante, en el apartado de resultados de la simulación se presentan varias pruebas realizadas con los dos programas anteriormente citados y se explican las limitaciones de ambos (ver apartado 5, “Resultados la Simulación de los Ensayos a Microescala”).

La modelización constó de dos etapas, las cuales corresponden con las etapas del ensayo de laboratorio (etapa de estabilización y etapa de difusión). De tal forma, los resultados de simulación obtenidos en el primera etapa de estabilización son los datos de entrada de la fase de difusión.

La simulación de la etapa de estabilización consta de 14 nodos y 13 elementos, de los cuales, el primero corresponde con el tanque de agua destilada, el segundo elemento con el filtro de teflón y el resto de los elementos con las diferentes secciones de arcilla en la pastilla (Figura 3.27). Cada uno de estos elementos presenta una composición química y mineralógica distinta y se ha mantenido la relación de volúmenes del experimento.

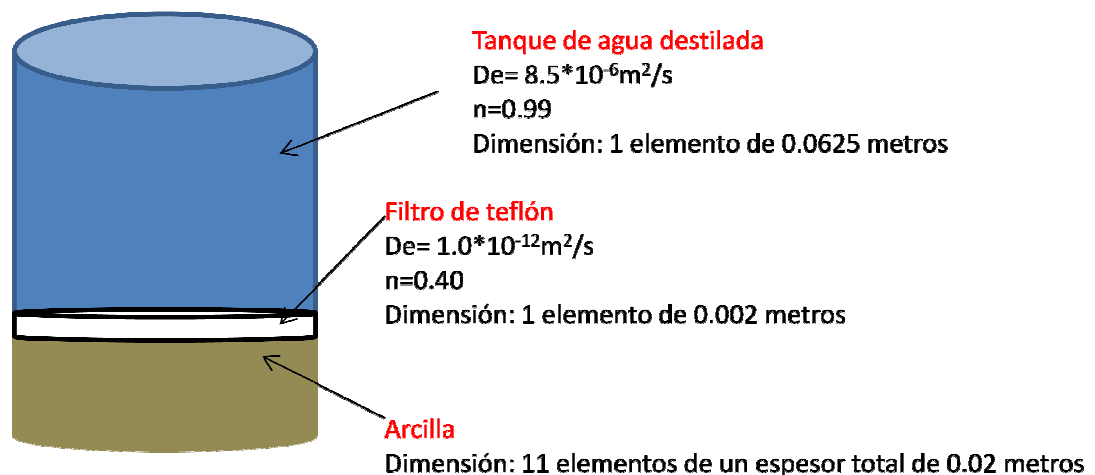


Figura 3.27: Esquema de la etapa de estabilización de la simulación.

La simulación de la etapa de difusión consta de 16 nodos y 15 elementos. A los trece elementos de la simulación anterior se le ha añadido dos elementos más que corresponden con el segundo filtro y el tanque de lixiviado sintético (Figura 3.28). Se han mantenido las propiedades hidráulicas de la simulación anterior de las celdas de agua, filtro y arcilla. Además, el segundo filtro presenta idénticas propiedades hidráulicas que el primer filtro y el tanque del lixiviado, las mismas que el tanque de agua destilada.

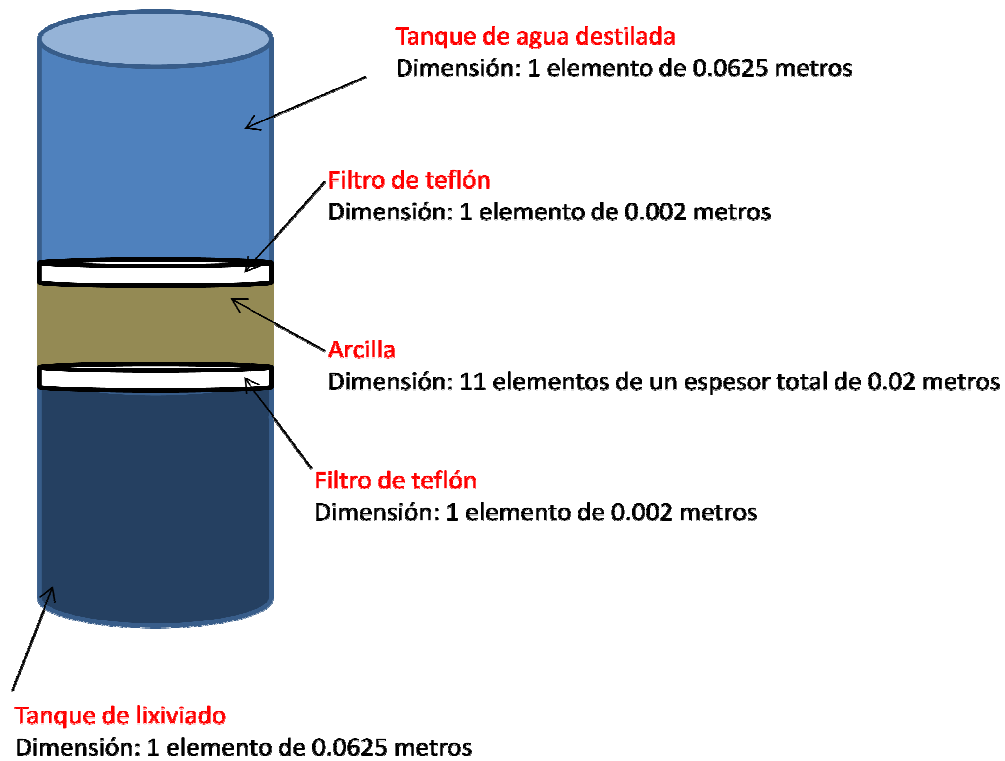
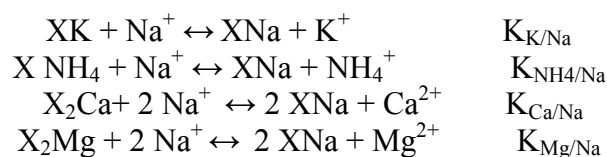


Figura 3.28: Esquema de la etapa de difusión de la simulación.

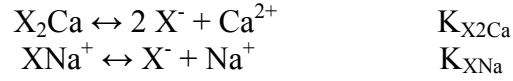
La determinación de los coeficientes de difusión y de la porosidad de los materiales se realizó mediante un ajuste de las curvas de simulación con los datos de cloruro soluble después del experimento. La elección de este anión fue debida a que el cloruro es una sal conservativa y el único proceso que modifica su concentración en el agua intersticial es la difusión (Rowe, 1989). Además, es un anión que no está presente en la composición química de las arcillas, mientras que su contenido es muy elevado en los lixiviados.

Por último, la simulación de los cationes de cambio se realizó calculando los valores de las constantes de intercambio catiónico para las arcillas ensayadas a partir de los datos experimentales de las arcillas originales. Una vez calculadas estas constantes, se introdujeron en la base de datos del programa.

En el cálculo de las constantes de intercambio se tuvieron en cuenta las siguientes reacciones de intercambio catiónico:



Cada una de las reacciones presentadas más arriba se puede dividir en dos medias reacciones. Por ejemplo, en el caso del intercambio Ca-Na, las medias reacciones son (Appelo, 1994):



El término X^- , es la superficie de intercambio mientras que XNa y X_2Ca son los cationes de intercambio que son relacionados como complejos asociados. Por tanto, la constante K , puede ser calculada a partir del logaritmo en base diez de las siguientes ecuaciones ([Appelo, 1994](#)):

$$\begin{aligned} K_{\text{NH}_4^+} &= \frac{a_{\text{XNa}} * a_{\text{NH}_4^+}}{a_{\text{XNH}_4} * a_{\text{Na}^+}} \\ K_{\text{K}^+} &= \frac{a_{\text{XNa}} * a_{\text{K}^+}}{a_{\text{XK}} * a_{\text{Na}^+}} \\ K_{\text{X}_2\text{Mg}} &= \frac{a_{\text{XNa}}^2 * a_{\text{Mg}^{2+}}}{a_{\text{X}_2\text{Mg}} * a_{\text{Na}^+}^2} \\ K_{\text{X}_2\text{Ca}} &= \frac{a_{\text{XNa}}^2 * a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{X}_2\text{Ca}} * a_{\text{Na}^+}^2} \end{aligned}$$

Donde; a_{Na^+} , a_{K^+} , $a_{\text{NH}_4^+}$, $a_{\text{Ca}^{2+}}$, $a_{\text{Mg}^{2+}}$, son las actividades iniciales o finales de los cationes y a_{XNa} , a_{XK} , a_{XNH_4} , $a_{\text{X}_2\text{Ca}^{2+}}$, $a_{\text{X}_2\text{Mg}^{2+}}$, son las actividades iniciales o finales de los cationes de cambio.

Una explicación más detallada y completa de la simulación se puede encontrar en el capítulo 5: “Resultados la Simulación de los Ensayos a Microescala”.



4. Resultados Experimentales



4. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Las modificaciones sufridas por las arcillas ensayadas después de los experimentos de laboratorio incluyeron cambios mineralógicos, en la porosidad de los materiales, en la composición del agua de poro de la arcilla y en el complejo de cambio. La realización de ensayos de difusión a distintos tiempos ha permitido observar la evolución de dichos procesos geoquímicos y físicos en las arcillas compactadas en contacto con soluciones altamente salinas en la base de los vertederos de residuos urbanos.

4.1. Las arcillas naturales.

Los resultados de difracción de Rayos X (DRX) de las arcillas originales (Tabla 4.1) muestran que Ariño es una arcilla con un porcentaje muy alto de filosilicatos (en torno al 75%), de los cuales, el más importante es la caolinita. Bailén se caracteriza por su composición de illita y esmectita, además de poseer carbonatos en cantidades significativas. En el caso de Carboneros, el único filosilicato presente es la illita, aunque también se encuentran carbonatos (dolomita). Los filosilicatos presentes en Pantoja son illita, caolinita y esmectita en bajas proporciones. Por último, El Papiol es una arcilla compuesta de illita, esmectita, clorita y carbonatos.

Tabla 4.1: Distribución en (%) en peso de la composición semicuantitativa en las arcillas originales.

Arcillas	Filosilicatos				Cuarzo	Fn	Fk	Calcita	Dolomita	Otros
	F	C	I	Es						
Ariño	78	64	14	<1	20	1	1	-	-	S: <1
Bailén	52	7	33	12	30	1	<1	11	5	P: 1
Carboneros	62	<1	62	-	23	<1	1	<1	12	H: 2
Pantoja	70	11	58	1	22	5	3	<1	<1	S: <1
El Papiol	58	-	33	16	30	1	1	6	2	H: 2 Cl: 9

F: cantidad total de filosilicatos; C: Caolinita; I: Illita; Es: Esmectita; Cl: Clorita; Fk: Feldespato Potásico; Fn: Feldespato Sódico; S: Siderita; H: Hematites, P: Pirita.

Al igual que ocurre en su caracterización mineralógica, las arcillas estudiadas presentan diferencias significativas en la cantidad de su agua de poro o agua intersticial. Las arcillas de Pantoja, Bailén y Ariño presentan un elevado contenido en sales solubles, mientras que El Papiol y Carboneros manifiestan aguas de poro diluidas en consonancia con su bajo contenido en sales solubles (Tabla 4.2). Los resultados de agua intersticial de la arcilla fueron extraídos mediante la técnica de consolidación a alta presión, llamada *squeezing*, a temperatura de laboratorio (25°C). Cabe destacar que este agua no estuvo en contacto con la atmósfera para evitar alteración de la alcalinidad de la muestra.

Tabla 4.2: Composición del agua intersticial de la arcilla (mmol/Kg_w)

Arcilla	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CE*	COT**	pH
mmol/Kg _w								dS/m	(mg/l)	
Ariño	5,49	0,93	24,85	15,95	0,86	2,64	43,3	7,39	46,51	5,4
Bailén	10,21	8,86	12,45	16,22	1,76	12,46	27,92	8,78	442,08	7,5
Carboneros	8,38	1,38	3,71	3,41	0,15	6,69	5,43	2,56	98,95	7,6
Pantoja	137,93	1,15	72,28	11,87	0,63	91,48	98,88	24,82	47,34	6,7
Papiol	5,36	0,30	1,38	1,58	0,24	3,74	2,90	1,30	73,99	7,2

*CE: Conductividad eléctrica

**COT: Carbono orgánico total

La sales solubles existentes en las arcillas se evaluaron también mediante su determinación en un extracto acuoso 1:5. Las diferencias de estos valores con los datos de las aguas de poro obtenidas por squeezing están relacionadas con la disolución de minerales moderadamente solubles, como el yeso y los carbonatos, durante la realización del extracto acuoso, lo que enmascara los datos reales de algunos parámetros, aunque informa sobre el contenido total de sulfatos. En estos extractos destaca el aumento en la concentración de Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ y pH de las muestras con respecto a las aguas de poro extraídas mediante squeezing.

En cuanto a la capacidad de intercambio catiónico (CIC), los valores son similares para todas las arcillas ensayadas, situándose dentro del rango de 12.3 - 15.7 cmol(+)/kg (Tabla 4.3). Las arcillas con valores más altos de CIC presentan pequeños contenidos en esmectita (Tabla 4.1).

Tabla 4.3: Composición inicial de cationes intercambiables (cmol(+)/Kg) de las arcillas estudiadas, Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) (cmol(+)/kg) y superficie específica calculada por el método S_{BET} (m²/g).

Arcilla	S _{BET} m ² /g	CIC	XNa	XK (cmol(+)/kg)	X ₂ Ca	X ₂ Mg
Ariño	20±1	12,3±0,9	0,3	0,8	11,9	4,2
Bailén	30±1	13,2±0,9	0,4	1,9	36,5	4,2
Carboneros	39±1	12,7±2,1	0,6	2,8	10,7	6,3
Pantoja	42±1	15,7±0,1	5,3	1,7	9,6	15,3
El Papiol	19±1	15,3±0,5	0,9	0,9	29,3	7,7

Los valores elevados asociados a X₂Ca y X₂Mg, cuya incorporación hace que la suma de cationes intercambiables pueda exceder la CIC, se debe a la contribución de la disolución de los carbonatos durante la realización del método de extracción (Thomas, 1982; Apple y Postma, 2005).

La Tabla 4.4 asocia de forma preliminar las reacciones geoquímicas más importantes que se pueden producir en las diferentes arcillas, teniendo en cuenta su composición mineralógica. La presencia de sales solubles, especialmente de SO₄²⁻, promueve la posibilidad de fenómenos de reducción asociados a la degradación de la materia orgánica. Este hecho se detallará en la descripción de los ensayos en columnas

de 0,5 m efectuados con las arcillas de Pantoja y Ariño (Cuevas y col, 2008; Cuevas y col., 2011).

Tabla 4.4: Reacciones geoquímicas a tener en cuenta para las diferentes arcillas ensayadas.

Arcillas	Precipitación de carbonatos	Oxidación-Reducción	Propiedades de adsorción	Otros
Ariño	FeCO_3	$\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	Superficial Hidrólisis ácida	Materia orgánica
Bailén	$\text{CaMgCO}_3/\text{CaCO}_3$	$\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	Interlaminar/superficial	FeS_2
Carboneros	CaMgCO_3	$\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$	Superficial	Fe_2O_3
Pantoja	No	$\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$	Superficial/Interlaminar	
Papiol	CaCO_3	$\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$	Interlaminar/superficial	Fe_2O_3

4.2. Ensayos a macroescala. Columnas 0,5 m de espesor.

El primer paso para la interpretación del transporte de lixiviados de vertederos de RU en arcillas, ha sido efectuar ensayos a escala comparable con la real al objeto de identificar los procesos reactivos principales que influyen en el transporte de solutos en los materiales investigados. La identificación de tales procesos se ha realizado, en primer lugar, mediante la inspección visual de las columnas en su desmantelamiento. En segundo lugar, se fijaron los cambios en las características de las arcillas en función de la distancia desde el contacto con los lixiviados. Para ello, se estudiaron las variaciones en su composición mineralógica, las propiedades fisicoquímicas (propiedades de intercambio catiónico y superficie específica) y la movilidad de algunos iones solubles, principalmente los aniones SO_4^{2-} y Cl^- en extractos acuosos. Estos resultados, a excepción de los obtenidos en las columnas con arcillas de Bailén considerados como de larga duración (4 años), se obtuvieron con anterioridad al comienzo de la presente Tesis Doctoral, si bien fueron revisados, compilados y reinterpretados como punto de partida al desarrollo de la investigación que se presenta en esta memoria. En consecuencia, en este capítulo se resumen los resultados y la evolución temporal de estos experimentos, haciendo hincapié en los procesos más relevantes y prestando especial atención a las arcillas, en cuyo estudio a distintas escalas, se fundamenta la interpretación numérica de los procesos identificados.

Los lixiviados empleados en estos experimentos se han descrito en el apartado de “Materiales y Métodos”. Lixiviado acetogénico (Tabla 3.2; L3) de pH 5 y Lixiviado real (El Garráf), (Tabla 3.2; L2), pH 8.5.

4.2.1. Resultados de los ensayos a macroescala (6 – 10 meses de duración sobre muestras de Ariño, Carboneros, Pantoja y El Papiol).

La duración de los ensayos osciló entre 6 meses (arcilla de El Papiol) y 10 meses (Ariño, Carboneros y Pantoja). Los resultados de la caracterización de las columnas se describen a continuación.

4.2.1.1. Caracterización química de los lixiviados después de 6-10 meses de interacción.

Durante el desmontaje de las probetas se llevó a cabo la medida de una serie de parámetros físico-químicos para caracterizar las transformaciones que se han producido en los lixiviados. La medida se realizó en la capa de líquido en contacto con la superficie de la columna de arcilla. Los datos obtenidos en las medidas se reflejan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5: Parámetros físico-químicos de los lixiviados en el contacto con las arcillas en el momento del muestreo

	Muestra	Temperatura (°C)	pH	CE (dS/m)	O ₂ disuelto (%)	Eh (mV)
Ariño	L3	21,83	4,89	14,43	73,7	156,1
	L2	21,58	8,68	39,27	4,9	-447,0
Carboneros	L3	22,23	5,88	15,65	46,9	92,0
	L2	21,92	8,87	38,16	5,0	-441,0
Pantoja	L3	21,00	7,95	11,96	5,6	-292,5
	L2	21,53	8,98	37,65	6,7	-467,0
El Papiol	L3	17,40	5,55	15,30	28,6	104,6
	L2	19,10	8,20	42,07	2,8	-458,0

Uno de los parámetros que ha sufrido variación en los lixiviados es el valor de pH. En las columnas de las arcillas de El Papiol y Carboneros, el pH de los lixiviados medido es similar al pH original de los lixiviados, observándose solo un ligero aumento en las muestras de Carboneros. Por el contrario, en la muestra de Pantoja se observan cambios significativos, detectándose un incremento del pH en los lixiviados, siendo muy llamativa la variación de más de 2 unidades ocurrida en la muestra de lixiviado ácido. Los lixiviados procedentes de la muestra de Ariño presentan un comportamiento marcadamente diferente ya que, la columna en contacto con el lixiviado de El Garráf apenas se modifica y disminuye marcadamente con el lixiviado ácido. El incremento del pH en el lixiviado de El Garráf no parece ser causado por la composición química de las arcillas ya que en ambos casos presentan una mayor cantidad de carbonato en su composición (Carboneros, 10% y El Papiol, 10%). Sin embargo, Pantoja e incluso Ariño, que no contienen carbonatos en proporciones significativas, sufren un aumento de pH. Esto lleva a considerar como factor más significativo del cambio de pH la actividad biológica detectada en los sedimentos.

La conductividad eléctrica medida es prácticamente constante en los lixiviados, independiente del tipo de arcilla con la que interacciona. Parece significativa la disminución en un 22% de la conductividad del lixiviado ácido en contacto con la muestra de Pantoja, muestra donde se observan los cambios más importantes en sus parámetros.

La concentración de oxígeno disuelto permite determinar la presencia de actividad biológica en las muestras. Esta actividad puede ser muy relevante debido a la

elevada concentración de nutrientes existentes en los lixiviados y a la presencia de luz durante el tiempo de ensayo de las muestras. Se observa una disminución del porcentaje de saturación de oxígeno disuelto, con un valor especialmente bajo en el lixiviado de El Garráf, que es un lixiviado reductor en origen. La disminución observada en el lixiviado ácido es menor, excepto en el caso del relativo en contacto con la arcilla de Pantoja en la que se observa un valor muy bajo y comparable al lixiviado de El Garráf. Este resultado está relacionado con una probable reducción de sulfatos en estas columnas.

4.2.1.2. Análisis químico y físico de las columnas de arcilla. Aniones solubles.

En la Figura 4.1 se muestra el perfil de la concentración de Cl^- en las cuatro columnas ensayadas con el lixiviado ácido (L3). Excepto el caso de Pantoja, arcilla con un contenido en cloruro inicialmente significativo, en el resto de muestras se desarrolla un gradiente de concentración con un aparente perfil difusivo.

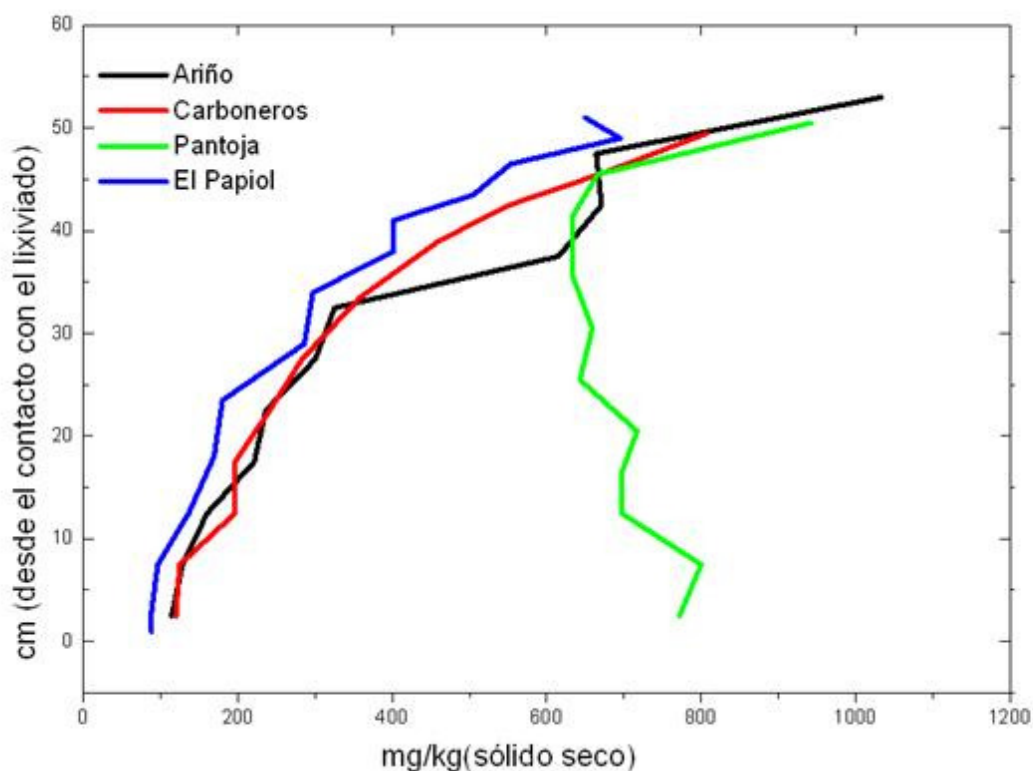


Figura 4.1: Perfil de concentración de Cl^- (medido en relación a la masa de sólido seco).
Medidas realizadas con lixiviado ácido (L3).

Por el contrario, los perfiles de SO_4^{2-} , especialmente en el caso de mayor carga orgánica (L2) muestran un descenso brusco de la concentración de este anión en una banda que oscila entre la cota de 48-45 cm y la cota de 20 cm para Pantoja y 40-35 cm para Ariño, que son las arcillas con mayores concentraciones en SO_4^{2-} (Figura 4.2). La banda de reducción de SO_4^{2-} es visible a simple vista cuando se secciona a la mitad la arcilla de Pantoja, de color anaranjado claro. Existe una franja negruzca, presumiblemente debido a la tinción por sulfuros, situada entre 5 y 25 cm de

profundidad, coincidente con el descenso brusco de la concentración de SO_4^{2-} (Figura 4.3). El perfil lleva a pensar en la difusión de sulfatos desde la arcilla hasta el lixiviado. El mismo caso se puede apreciar en la arcilla de Ariño, pero afectando a una menor profundidad.

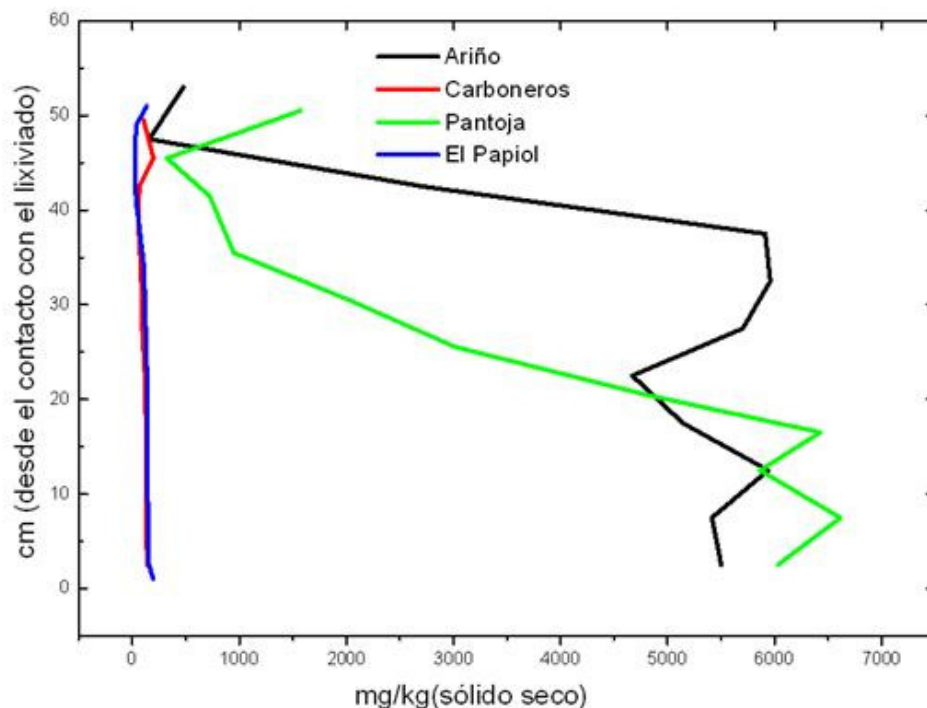


Figura 4.2: Perfil de concentración de SO_4^{2-} (medido en relación a la masa de sólido seco). Medidas realizadas con el lixiviado ácido (L2).



Figura 4.3: Corte longitudinal de la columna con la arcilla de Pantoja. Franja de reducción de sulfuros.

Los resultados del análisis de humedad y aniones solubles en función de la profundidad para las columnas se muestran en forma de tabla en los Anexos.

4.2.1.3. Caracterización mineralógica de las columnas de arcilla.

Las propiedades mineralógicas y físico-químicas se analizaron en muestras de detalle en los primeros 10 cm medidos desde la superficie del lixiviado, al objeto de detectar la alteración mineralógica y los cambios en la distribución del complejo de cambio. El muestreo varía en relación al análisis físico y de extractos acuosos descritos en el apartado anterior y se detalla en la Figura 4.4.

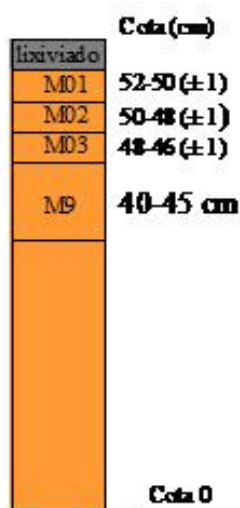


Figura 4.4: Diseño del muestreo para las determinaciones de las propiedades mineralógicas y fisicoquímicas en las columnas de arcilla.

4.2.1.3.1. Evolución de filosilicatos (arcillas), carbonatos y sales solubles (yesos).

Los agregados desorientados, sobre los que se han registrado los patrones de DRX, se han preparado mezclados con un 10% de ZnO como patrón interno para normalizar las señales. La cuantificación realizada y el aspecto de los difractogramas están contenidos en los Anexos.

Arcilla de Ariño (Teruel).

Muestras superficiales M0

Esta muestra apenas contiene carbonatos. Se diferencia del resto de muestras en el tipo de arcilla predominante, en este caso caolinita, y en que aparecen trazas de siderita (carbonato ferroso) como mineral accesorio. La detección de minerales en concentración de trazas se hace más difícil en muestras superficiales, lo que indica que la siderita se disuelve en los dos lixiviados.

Lixiviado ácido (L3)

En las muestras sub-superficiales M03 y M9 (Figura 4.4), se detectan trazas de yeso. Al no haberse identificado yeso en la muestra original se piensa en la existencia de algún proceso que incremente la proporción del ión Ca^{2+} procedente del SO_4^{2-} en disolución.

Lixiviado de Garráf (L4)

Este lixiviado no produce cambios significativos en la mineralogía global de esta arcilla. El efecto de la aparición de yeso es menos importante debido a que las condiciones reductoras impuestas en este supuesto son más intensas que en el lixiviado ácido.

Arcilla de Carboneros (Jaén).

Muestras superficiales (M0)

La disolución de carbonatos es el cambio más importante y generalizado en los dos lixiviados. En esta muestra el contenido inicial de este anión es de un 7% (dolomita), y las muestras superficiales contienen todas menos de un 4%. También se aprecia la disolución de la dolomita y una pequeña, pero apreciable, precipitación secundaria de calcita, mineral que no se detecta en la muestra original.

Lixiviado ácido (L3)

Con el lixiviado ácido se hace patente cómo evoluciona la disolución de la dolomita en profundidad. La disolución superficial de carbonato conduce a la difusión de este anión y a la precipitación de calcita, en lugar de dolomita, a 4-5 cm de la superficie. En los anexos, se ha ampliado en detalle la región de los difractogramas donde se aprecia la dinámica de disolución de los carbonatos.

Lixiviado de Garráf (L4)

El efecto de este lixiviado confirma las escasas variaciones en cuanto a la mineralogía que provocan los lixiviados en esta arcilla.

Arcilla de Pantoja (Toledo)

Muestras superficiales (M0)

Las muestras superficiales (M01) están enriquecidas en el porcentaje de filosilicatos, de 75% hasta 78-81 %. Dado que las muestras han sufrido un aumento de volumen (esponjamiento) en el contacto superficial, es posible que la suspensión del material fino en esta región, de mayor humedad, haya incrementado ligeramente el contenido de arcilla de la misma. No obstante, la variación es poco significativa teniendo en cuenta la riqueza en filosilicatos.

El aspecto de los difractogramas es casi idéntico en todas las muestras. Sólo cabe mencionar que, exceptuando la muestra en contacto con el lixiviado L4 (El Garráf), en el resto se aprecia la desaparición (disolución) completa de los carbonatos medidos como trazas (<1 %) en la muestra original.

Lixiviado ácido (L3)

Los difractogramas confirman que no hay variaciones importantes en la composición del material desde la muestra superficial a la más profunda. Además, la disolución de la concentración en trazas de carbonatos (calcita y dolomita) sólo afecta a la muestra más superficial (< 2 cm de espesor).

Lixiviado de Garraf (L4)

A pesar de que este lixiviado contiene una carga importante de compuestos orgánicos y de otros solutos, la composición mineralógica no se ve afectada. La capacidad de disolución de los carbonatos es menor que en el resto de los lixiviados, de forma que no sufre modificación alguna.

Arcilla de El Papiol (Barcelona).

Muestras superficiales (M0)

Las variaciones mineralógicas detectadas en la zona superficial de la probeta son escasas. El efecto más importante se debe a la disminución del contenido en carbonato de calcio (calcita) experimentado por la muestra M01 en contacto con el lixiviado ácido (L3). Esto obedece a la disolución ácida, característica de este mineral, que ha afectado a un espesor menor de 2 cm, al igual que sucedía en la arcilla de Carboneros con contenidos similares en carbonatos. En esta arcilla, sin embargo, no se aprecia la disolución general de la calcita (carbonato predominante), lo que conduce a deducir que la dolomita, existente en Carboneros es un más soluble que la calcita en las condiciones químicas que se han impuesto.

Lixiviado ácido (L3)

La disolución de calcita afecta a los dos primeros centímetros y la evolución de los carbonatos en profundidad es muy pequeña comparada con la muestra original.

Lixiviado de El Garráf (L4)

Se produce un aumento de la concentración en calcita para un nivel sub-superficial y a menos de 4 cm de profundidad. Las diferencias en la cantidad de calcita en estas muestras, comparadas con el lixiviado ácido, son mayores lo que hace suponer que se produce un transporte de carbonatos o un aumento de Ca^{2+} hacia las zonas interiores en esta región superficial. Estos procesos sólo afectan a los primeros 4 cm.

4.2.1.3.2. Evolución de los minerales de la arcilla (estudio de la fracción mineral $<2\mu\text{m}$).

En el Anexo II se muestran los difractogramas realizados sobre agregados orientados con objeto de estudiar tipología y modificaciones sobre los filosilicatos en fracción arcilla ($<2\mu\text{m}$). La cuantificación de los filosilicatos en las muestras iniciales se ha mostrado ya en la Tabla 4.1. Además de los minerales de la arcilla más frecuentes, illita, caolinita y esmectita, se puede atestiguar la presencia de otros filosilicatos en la arcilla de El Papiol y de Pantoja. El comportamiento térmico de los picos detectados a 14\AA y 7\AA indican la presencia de clorita rica en hierro en El Papiol. Por otro lado, se ha identificado la presencia de interestratificados illita/esmectita (IS) en la arcilla de Pantoja en función de la existencia de máximos de difracción de gran amplitud sobreimpuestos sobre los picos mejor definidos, lo que lleva a pensar en la existencia de fases hinchables de muy pequeño tamaño cristalino. Desafortunadamente, la cuantificación adecuada de estas fases es muy compleja, si no imposible. Es por esto, que la magnitud

de la superficie específica externa es imprescindible para cualificar este tipo de materiales arcillosos.

Arcilla de Ariño (Teruel).

Muestras inicial

La arcilla de Ariño es principalmente caolinítica. Contiene illita y minerales con propiedades expansivas parciales. Así, los picos a 12\AA y 14\AA sólo expanden parcialmente hasta $15,8\text{\AA}$, en lugar de a 18\AA , de nuevo la explicación es la presencia de interestratificados illita/esmectita con distinto grado de orden la que aclara este fenómeno. La desaparición del pico a $7,2\text{\AA}$ a 550°C confirma la presencia de caolinita.

Muestras superficiales (M0)

Los agregados orientados solvatados en glicerol indican que esta arcilla sí sufre alteración. El pico de illita (10\AA) crece en intensidad con respecto al de caolinita ($7,2\text{\AA}$), para los lixiviados L3 y L4. En el correspondiente a El Garráf aparece un efecto de superestructura a 25\AA , coincidente con la intercalación de un componente hinchable con caolinita (Moore y Reynolds, 1989).

Arcilla de Carboneros (Jaén).

Muestras inicial

La arcilla de carboneros es una illita pura. La preparación solvatada con glicerol provoca una ligera asimetría en el pico a 10\AA , hacia bajos ángulos, lo que explica un pequeño comportamiento hinchable, desde luego insignificante con respecto a lo que se ha observado en la arcilla de Pantoja, descrita a continuación.

Muestras superficiales

En el orientado seco al aire las variaciones son escasas. La muestra inicial aparece con una pendiente a bajos ángulos porque se registró en otro difractómetro. No obstante, el parecido es visible y destaca la regularidad de los difractogramas de las muestras superficiales con todos los lixiviados. También en este caso hay un ligero desplazamiento del valor del pico de illita cuando se solvata en glicerol. Esto supone que también existe una delaminación de la illita en esta muestra.

Arcilla de Pantoja (Toledo).

Muestras inicial

La arcilla de Pantoja contiene esmectita (hincha desde $14,1\text{\AA}$ a $18,0\text{\AA}$ en glicerol), illita ($10,04\text{\AA}$), clorita ($14,0\text{\AA}$ sin que desaparezca a 550°C) y caolinita ($7,15\text{\AA}$, efecto que desaparece a 550°C). No se puede descartar la presencia de una cantidad pequeña de bertierina (clorita férrica, cuyo pico a $7,08\text{\AA}$ se solapa con caolinita y también desaparece a 550°C). Aunque la mineralogía es variada, la muestra es fundamentalmente ilítica.

Muestras superficiales (M0)

Los difractogramas orientados y secos al aire son casi idénticos. No se observan cambios en la anchura e intensidad relativa de los picos. Sin embargo, en los difractogramas solvatados con glicerol destaca un engrosamiento en la base del pico de la illita y un descenso de la intensidad relativa de su pico característico, cuyo espaciado además disminuye de 10\AA a $9,9\text{\AA}$. Esto implica una mayor contribución del componente esmectítico en el perfil del difractograma. Esto es difícil de cuantificar ya que los efectos de difracción de partículas con tamaño cristalino pequeño son muy anchos y se superponen con los picos más agudos de partículas más cristalinas. De aquí que se propone que una mayor presencia de esmectita con un pico aproximadamente en 9\AA sea la causa de la disminución del espaciado de 10\AA de la illita. Un aumento en el componente hinchable se puede dar por la delaminación (separación de láminas estructurales) de partículas de illita. La capacidad de retención de esta arcilla (superficie específica externa y capacidad de cambio catiónico) es superior al de las otras arcillas y esto es coherente con la importancia del componente hinchable en esta muestra.

Arcilla de El Papiol (Barcelona). *Muestras inicial*

El agregado orientado (seco al aire) presenta máximos a $14,2\text{\AA}$ (esmectitas o clorita), $9,9\text{\AA}$ (illita o mica), $7,1\text{\AA}$ (caolinita o clorita), $5,0\text{\AA}$ (illita o mica) y $4,7\text{\AA}$ (clorita). Cuando la muestra se solvata con glicerol, el máximo a $14,2\text{\AA}$ se desplaza hacia $18,1\text{\AA}$, valor característico del complejo interlaminar esmectita/glicerol, que presenta un segundo máximo a $9,1\text{\AA}$. Esto confirma que el pico a 14\AA es mayoritariamente esmectita. No obstante, permanece un máximo de menor intensidad a $14,0\text{\AA}$, por la presencia de clorita. El pico a $7,1\text{\AA}$, desaparece a 550°C , lo que implica que existe un filosilicato 1:1 correspondiente a los términos caolinita o clorita férrica (bertierina). El difractograma de polvo lleva que se trata de una mezcla de los dos minerales al sumarse los picos a $3,58\text{\AA}$ (caolinita) y $3,53\text{\AA}$ (clorita), predominando éste último.

El tratamiento a 550°C refleja cómo en estado deshidratado sólo existen dos máximos importantes, 10\AA y 5\AA , es decir, la estructura de un filosilicato 2:1 deshidratado de tipo mica. Las esmectitas se deshidratan irreversiblemente a 550°C para dar una estructura de tipo mica. Todo lo anterior hace pensar que en esta arcilla predomina la illita (mica en fracción arcilla) seguida de esmectita y en menor proporción clorita (mezclada con caolinita).

Muestras superficiales (M0)

Los difractogramas orientados y solvatados con glicerol correspondientes a los ensayos en probeta de las muestras M01 con los distintos lixiviados se muestran en los Anexos. Es suficiente comparar este tipo de agregados para ver que apenas existe

diferencia entre las muestras, lo que indica que la cantidad y tipo de minerales de la arcilla han permanecido invariables.

4.2.1.4. Caracterización de las propiedades físico-químicas. Superficie específica BET.

La Tabla 4.6 muestra las variaciones en área superficial de los ejemplares analizadas.

Tabla 4.6: Superficie específica externa BET ($m^2/g \pm 0.2$).

Arcilla	BET inicial	Muestra	Valores BET según tipo lixiviado	
			L3	L2
Ariño	20.1	M01	18,7	151,0
		M02	17,7	17,1
		M03	17,7	17,4
		M09	19,6	19,5
Carboneros	38.7	M01	36,2	29,2
		M02	37,2	35,3
		M03	34,3	36,2
		M09	31,4	34,2
Pantoja	42.3	M01	43,6	31,3
		M02	50,6	40,5
		M03	53,6	44,3
		M09	54,5	47,3
El Papiol	19.5	M01	12,9	9,3
		M02	11,5	12,1
		M03	18,2	15,7
		M09	21,5	16,4

La superficie específica externa se ha medido mediante la realización de isotermas de adsorción de nitrógeno gas a 77°K. El nitrógeno ocupa la superficie de los cristalitos correspondientes a los filosilicatos, minerales que en este tipo de materiales presentan tamaños cristalinos pequeños y contribuyen mayoritariamente a la superficie expuesta por unidad de peso o de volumen en el material. Hay que tener en cuenta que el nitrógeno no accede a los espacios interlaminares de estos filosilicatos, ocupados por

cationes, que en el caso de las esmectitas son intercambiables. Esto implica que la adsorción de nitrógeno mida la “superficie externa” de estos cristallitos. Esta superficie se denomina BET debido al modelo que se emplea en la interpretación de las isothermas, basado en la ecuación de Braunauer, Emmett y Teller (Hiemenz y Rajagopalan, 1997).

El parámetro es muy sensible a modificaciones texturales que afectan a los primeros centímetros en contacto con el lixiviado. Tanto el lixiviado ácido (L3) como el lixiviado de El Garráf (L4), provocan una disminución en la superficie expuesta por las partículas arcillosas en todas las arcillas analizadas. Esta disminución es más sensible para la arcilla de El Papiol, y en general los efectos son de mayor calado con el lixiviado de El Garráf. En este caso del agua destilada y el lixiviado básico (L2) suelen producir un ligero incremento en esta propiedad y no parecen afectar a la textura de las arcillas.

Se observan dos casos singulares. En primer lugar, la arcilla de Pantoja incrementa su superficie específica en regiones sub-superficiales con los lixiviados L3 y L4 hasta valores próximos a los que esta misma arcilla logra con agua destilada. Esto se interpreta como un fenómeno de desagregación que favorece la interacción con los solutos, y por lo tanto será positivo para las propiedades de retención. En segundo lugar, en la arcilla de Carboneros, aunque también se observa en Ariño, existe un segundo mínimo de superficie hacia zonas interiores de la columna con el lixiviado ácido. Coincide con la región en la que precipitan los carbonatos secundarios (Carboneros) o se hace evidente la presencia de yeso (Ariño). Es por esto que se atribuye la disminución a procesos de cementación relacionados con cambios en la porosidad.

En cualquier caso, se destaca cómo esta propiedad detecta variaciones microestructurales en muestras con escasas evidencias de cambio mineralógico, lo que hace que sea muy útil seguir utilizando su determinación en evaluaciones posteriores de la alteración generada en los ensayos de laboratorio.

4.2.1.5. Cationes intercambiables.

Los cationes intercambiables se han extraído en dos ensayos independientes. El NH_4^+ mediante la adición sobre la muestra de un tampón de acetato de sodio a $\text{pH} = 7$. El resto de los cationes se han extraído por el procedimiento habitual, esto es, mediante la adición de un tampón de acetato de amonio a $\text{pH} = 7$. Esta metodología desplaza los cationes adsorbidos en el complejo de cambio de los silicatos laminares. Sin embargo, hay que tener en cuenta que también provocan la disolución parcial de los minerales carbonatados con pequeño tamaño cristalino (sobre todo de precipitados microcristalinos de calcita), lo que hace que la suma de cationes extraídos varíe en función del calcio disuelto a partir de los carbonatos.

El análisis de la distribución de cationes intercambiables muestra variaciones asociadas a la composición y reactividad de los distintos lixiviados (Tablas 4.7 y 4.8).

Es llamativo el caso de la arcilla de Ariño, donde se han alcanzado condiciones de acidez significativas, que se plasman en que la suma de los cationes intercambiables es excepcionalmente baja para el lixiviado L3, incluso por debajo de la capacidad de

cambio medida en la muestra inicial (12,3 cmol(+)/kg). Esta característica superficial, en la que se produce un intercambio de protones en la superficie implica que los bordes de la partícula se presenten cargados positivamente, y que el transporte de aniones pueda darse en posiciones entre partículas sin dificultad. El fenómeno se ha comprobado en esta arcilla, más rica en arcilla que los demás materiales, pero con comportamientos con respecto a su papel de retención al transporte de solutos muy por debajo de las expectativas en función de su baja permeabilidad. Con el incremento de pH, especialmente en el caso L4, se incrementa la suma de cationes y el intercambio de amonio, K^+ y Na^+ en la muestra. La caolinita aumenta su capacidad de intercambio con el pH, hecho que se refleja claramente en los resultados.

Tabla 4.7: Cationes intercambiables de Ariño y Carboneros. CIC: Capacidad de intercambio catiónico. $\Sigma C.E.$: Suma de cationes intercambiables

	$\Sigma C.E.$	XNa	XK	X ₂ Mg	X ₂ Ca	XNH ₄
Ariño CIC	12,3±0,9	cmol(+)/kg				
L3 M01	11,9	0,6	1,9	2,2	4,1	3,1
M02	13,2	0,6	1,1	1,1	6,9	3,5
M03	14,4	0,4	1,0	1,5	7,8	3,7
M9	11,4	0,4	0,4	1,5	8,1	1,0
L2 M01	16,1	2,5	3,3	2,0	5,4	2,9
M02	22,3	3,9	3,3	1,3	9,1	4,7
M03	23,2	3,1	2,8	1,6	11,8	3,9
M9	18,6	1,6	1,9	1,2	7,9	6
Arcilla original	28,2	0,3	0,8	4,2	11,9	-
Carboneros CIC	12,7±2,1	cmol(+)/kg				
L3 M01	10,6	0,3	1,4	2,0	4,7	2,2
M02	25,3	0,3	1,4	2,9	20,1	0,6
M03	27,9	0,3	1,5	3,3	22,0	0,8
M9	19,7	0,4	1,4	2,5	14,6	0,8
L2 M01	16,5	2,2	3,8	2,9	6,3	1,3
M02	22,5	2,4	4,6	3,0	10,9	1,6
M03	21,9	1,8	3,6	3,1	10,8	2,6
M9	19,9	1,6	2,8	3,2	10,2	2,1
Arcilla original	20,4	0,6	2,8	6,3	10,7	-

Tabla 4.8: Cationes intercambiables de Pantoja y El Papiol. CIC: Capacidad de intercambio catiónico. $\Sigma C.E.$: Suma de cationes intercambiables

	$\Sigma C.E.$	XNa	XK	X ₂ Mg	X ₂ Ca	XNH ₄
Pantoja CIC						
	15,7±0,0			cmol(+)/kg		
L3 M01	22,2	1,3	5,5	5,0	5,8	4,6
M02	26,3	1,3	3,6	3,7	11,8	5,9
M03	17,9	1,5	1,8	3,2	6,6	4,8
M9	23,7	1,4	1,5	4,1	13,6	3,1
L2 M01	20,1	3	4,7	4,5	5,0	2,9
M02	24,4	4,1	6,3	6,8	4,4	2,8
M03	25,4	4,0	5,9	7,0	5,2	3,3
M9	24,5	4,4	5,3	5,0	6,1	3,7
Arcilla original	31,9	5,3	1,7	15,3	9,6	-
El Papiol CIC						
	15,3±0,5			cmol(+)/kg		
L3 M01	24,8	1,0	1,8	2,4	19	0,6
M02	33,8	0,9	2,4	6,0	21	3,5
M03	30,9	0,9	2,0	6,0	20	2,0
M9	37,2	0,4	0,7	4,6	31	0,5
L2 M01	30,6	6,0	5,1	1,7	17	0,8
M02	34,3	6,1	6,1	4,4	13	4,7
M03	33,1	3,6	5,2	3,7	12	8,6
M9	40,8	1,8	2,1	2,9	28	6
Arcilla original	38,8	0,9	0,9	7,7	29,3	-

4.2.1.6. Identificación de procesos de transporte y reacción en los ensayos a macroescala de 6-10 meses de duración.

El análisis de las variaciones mineralógicas en las columnas de arcilla concluye que los cambios más importantes afectan a la reactividad de los minerales accesorios solubles. La disolución y precipitación de carbonatos y yeso y los procesos de óxido-reducción ligados a la degradación de la materia orgánica soluble son los procesos reactivos más importantes. Las variaciones en las características de los filosilicatos son muy poco importantes lo que demuestra su estabilidad en las condiciones que se han estudiado. Esto implica que, desde el punto de vista de los ejercicios de modelación, se justifique el emplear sólo aquellos minerales accesorios relativamente solubles como fases implicadas en las reacciones que afectan al transporte de solutos.

Completando la descripción de la reactividad por fuerza se debe considerar el intercambio catiónico ya que será factor regulador de la distribución de cationes en la disolución e influirá en la dinámica de disolución precipitación de los minerales accesorios o de nueva formación.

La medida de la superficie específica detecta variaciones micro-estructurales en muestras con escasas evidencias de cambio mineralógico, lo que hace que sea muy útil seguir empleando su determinación en evaluaciones posteriores de la alteración producida en los ensayos de laboratorio.

4.2.3. Resultados de los ensayos a macroescala de 4 años (Bailén).

Las probetas con arcillas de Bailén han permanecido durante 4 años en contacto con los diferentes lixiviados. Los lixiviados empleados, al igual que en el caso anterior han sido el recogido en el vertedero de El Garráf (Barcelona; L2) y el lixiviado ácido sintético acetogénico (L3). El protocolo de muestreo se corresponde con el que se optimizó en el desmantelamiento de las probetas de 6-10 meses de duración. La Figura 4.5 permite comparar el estado final de las columnas L2 y L3 después de 4 años. Asimismo, las fotografías de la Figuras 4.6 – 4.10 presentan las diferentes etapas del muestreo en estas columnas. El experimento de 4 años, residente en una caseta climatizada, tuvo que ser trasladado, a los dos años y medio de su instalación, a otra ubicación por obras. Las probetas de metacrilato sufrieron algún desajuste, y al final de los 4 años sólo la probeta con el lixiviado de El Garráf, mantuvo unos 10 cm de altura de lixiviado. En las fotografías se pueden observar bandas negruzcas características de distintos frentes de reducción que parecen afectar a toda la probeta, hecho que también se ha apreciado en la probeta con L2 que, a pesar de haber perdido el lixiviado, mantenía una película de suspensión acuosa en el contacto (50,4 % de humedad).



Figura 4.5: Aspecto de las columnas L3 (izquierda) y L2 (derecha) después de 4 años.

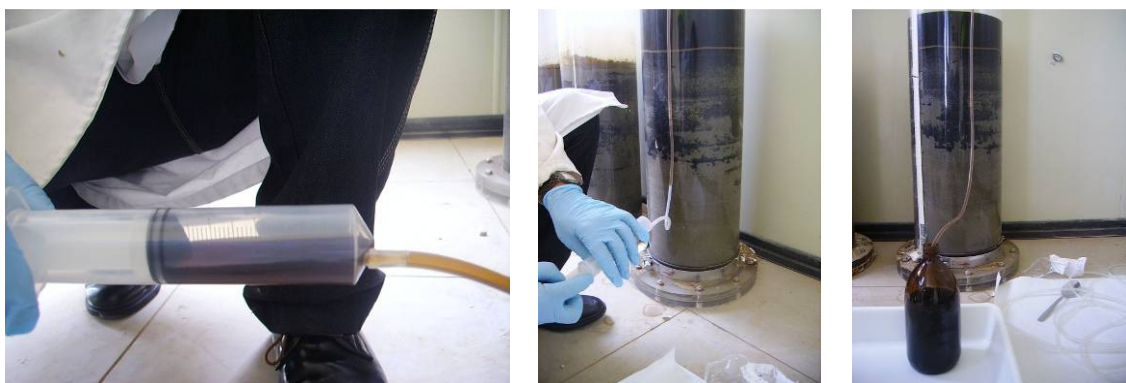


Figura 4.6: Toma de muestra del lixiviado



Figura 4.7: Muestreo Fango Superficial (M01)



Figura 4.8: Apertura de las probetas



Figura 4.9: Transporte al laboratorio



Figura 4.10: Preparación y reparto de muestras

Respecto al diseño del muestreo para las determinaciones de las propiedades mineralógicas, fisicoquímicas y de composición química en extractos acuosos. La caracterización de estos ensayos se simplificó tomando menor número de muestras y determinando las propiedades de intercambio catiónico en ellas. Todas las muestras se han estudiado a partir de su estado húmedo en el muestreo para no perturbar en lo posible los contenidos de XNH_4 . Sólo las muestras extraídas entre 55 y 20 cm en la columna con L2 tuvieron que estudiarse desde su estado seco en el laboratorio al presentarse un problema en el almacenamiento. La Figura 4.11 evidencia el esquema de división de muestras en la columna L2. Las muestras denominadas M0 son el fango superficial y un muestreo de detalle en la zona próxima al lixiviado, tal y como se hizo con las columnas de 6-10 meses.

Los ensayos de caracterización para estas columnas han sido los siguientes:

- Análisis químico del lixiviado a 4 años (L2).
- Caracterización mineralógica: cuantificación de la cantidad de filosilicatos presentes (arcillas), carbonatos y sales solubles (DRX polvo). Dado que el aspecto de los picos de difracción en filosilicatos no ofrece variaciones apreciables, no se realizó el estudio detallado de la fracción $< 2 \mu\text{m}$.
- Caracterización fisicoquímica: superficie específica (BET); cationes intercambiables y capacidad de intercambio catiónico (CIC).
- Caracterización química: medida de pH y concentración de aniones solubles en extractos acuosos. Cuantificación de carbono orgánico en extractos acuosos.

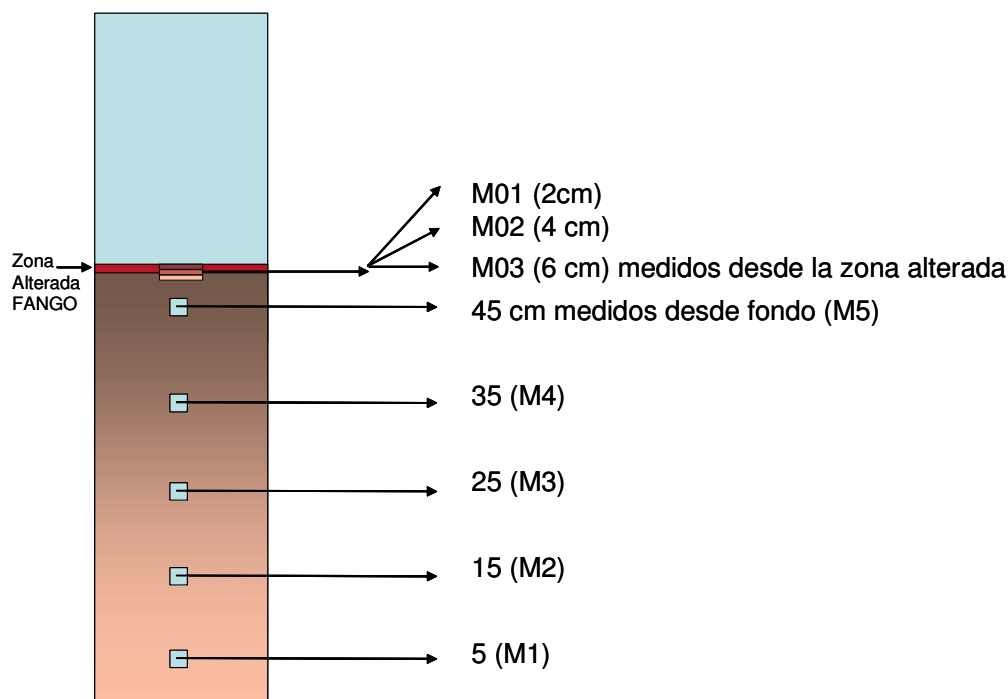


Figura 4.11: Diseño del muestreo para las determinaciones de las propiedades mineralógicas, fisicoquímicas y de caracterización química en extractos acuosos.

4.2.2.1. Caracterización química de los lixiviados y perfiles solubles después de 4 años de interacción.

En la Tabla 4.9 se pueden comparar los análisis químicos del lixiviado inicial y final (L2). Los cationes NH_4^+ y K^+ disminuyen su concentración con respecto a la inicial. El primero puede estar relacionado con un aumento importante del pH junto con el contenido en SO_4^{2-} , difundido desde la arcilla, lo que está de acuerdo con otras observaciones realizadas con anterioridad y la concentración de especies de carbono inorgánico. Esto se relaciona con la precipitación superficial de calcita y el aumento de pH hasta 9,4. El contenido en calcita en la muestra M01 se sitúa en el 14 % frente al contenido inicial de 11%. La disolución de SO_4^{2-} , su eventual reducción y la precipitación de calcita es uno de los procesos que se predicen en la evolución de este tipo de arcillas (conteniendo sulfatos) en estos ambientes. El aumento de calcio y precipitación de calcita, favorecido por la reducción de sulfatos en la interfase o zonas cercanas a los lixiviados, es uno de los procesos identificados en los ensayos de columna, afectando en este caso claramente a las arcillas de Bailén.

Los parámetros químicos analizados en extractos acuosos y los cationes intercambiables determinados en función de la profundidad se presentan en forma de tablas en los Anexos de esta memoria. El ión Cl^- es el anión que más se enriquece en la zona de contacto con los dos lixiviados (Figura 4.12) conjuntamente con el NH_4^+ . La anomalía de Cl^- en superficie, dado el largo tiempo de interacción, es debida presumiblemente a la evaporación del lixiviado. Los perfiles de Cl^- son constantes con el incremento en profundidad y su concentración es mayor en función del contenido inicial de cloruros en el lixiviado. La columna L2 aumenta su contenido en Cl^- hasta

cinco veces con respecto al valor inicial, aunque no se relaciona con la disminución de cloruro en el lixiviado inicial después de cuatro años que, al contrario, aumenta.

Tabla 4.9: Comparación de los análisis químicos del lixiviado inicial y final (L2).

	L2	L2_4años
CE (dS/m)	37,8	29,7
pH	8,6	9,4
(mg/L)		
COT (*)	2272	2410
NH ₄ ⁺	4575	2773
K ⁺	2300	1650
Na ⁺	4500	4350
Ca ²⁺	4,7	3,6
Mg ²⁺	111,0	31,0
Cl ⁻	8966	9205
SO ₄ ²⁻	76	1360
HCO ₃ ⁻	17585	5339
CO ₃ ²⁻	1555	2876

* Expresado sobre la base de acetato

El pH de los extractos acuosos se mantiene en valores ligeramente por encima de 8 en las dos columnas. El lixiviado ácido ha sido neutralizado en consecuencia debido a la capacidad reguladora de la arcilla. No obstante, los valores de pH son más altos en las muestras que han estado en contacto con el lixiviado de El Garráf (L2), con pH próximo a 9 en las muestras más superficiales, en consonancia con el análisis del lixiviado en la Tabla 4.9.

La concentración de SO₄²⁻ disminuye significativamente desde las muestras sub-superficiales hasta una profundidad que oscila entre 10 y 25 cm (Figura 4.12). El lixiviado de El Garráf ha incrementado su concentración de sulfatos, si bien en relación al lixiviado ácido no se tiene una referencia comparable. La disminución de SO₄²⁻ se relaciona con la mayor profundidad en el lixiviado de El Garráf. Es de esperar que un superior aporte de materia orgánica procedente de este lixiviado active el proceso de sulfato-reducción.

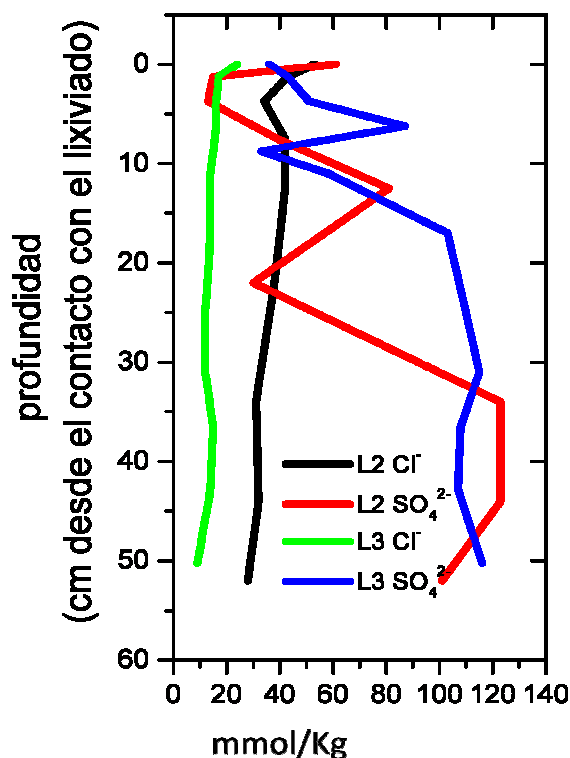


Figura 4.12: Perfil de Cl^- y SO_4^{2-} (mmol/kg) en la probeta de Bailén en contacto con los lixiviados L3 y L2.

4.2.2.2. Caracterización mineralógica de las columnas de arcilla.

La arcilla de la cantera de Bailén contiene diversos minerales accesorios que acompañan a los filosilicatos. Por orden de abundancia se pueden citar cuarzo, calcita, dolomita, feldespatos y piritita. La coloración verdosa de la muestra implica condiciones reductoras en su origen, lo que estaría de acuerdo con la existencia de pequeñas cantidades de sulfuros (piritita). Si bien la muestra en cantera presenta rasgos característicos de un material arcilloso fino (lisos, planos de deslizamiento), esta muestra sólo contiene, en torno a 50% de filosilicatos (Tabla 4.10).

A la vista de los resultados se comprueba que al poner en contacto la arcilla de Bailén con los distintos lixiviados L2 y L3 durante 4 años, existen variaciones significativas en cuanto a la mineralogía en las muestras superficiales, principalmente en el caso del lixiviado ácido (L3), que produce la disolución de la piritita y afecta de forma selectiva a la disolución de la calcita. Las variaciones en contenido de calcita y dolomita en los dos experimentos son aparentemente aleatorias, sin relación con la profundidad en L2 y poco importantes en general. Sin embargo, analizando en detalle las variaciones de calcita y dolomita en el lixiviado de El Garráf se ha encontrado una relación lineal decreciente entre el contenido de calcita y dolomita. En esta columna se han encontrado proporciones relativamente altas de calcita con distribución heterogénea en el perfil (Figura 4.13). La disolución de dolomita y la formación de calcita es una reacción bien conocida en la meteorización de carbonatos, denominada dedolomitización. Ambos procesos podrían estar de acuerdo con la regresión

encontrada. En la interpretación de los resultados será importante relacionar los frentes de reducción de sulfato y su influencia sobre la precipitación de calcita.

Tabla 4.10: Composición mineralógica y superficie específica de los experimentos de 4 años con la arcilla de Bailén

L2	Profundidad desde el lixiviado (cm)	Mineralogía (% peso)							Superficie específica S _{BET} (m ² /g)
		F	Q	Fn	Fk	Cal	Dol	P	
O1	0,0	40	38	2	1	13	5	1	17
O2	1,25	47	32	1	1	15	3	1	22
O3	3,75	43	35	1	2	14	4	1	22
5.1	7,50	49	31	1	1	13	4	1	22
5.2	12,50	46	33	1	1	15	3	1	23
4	22,0	42	33	1	1	16	6	1	25
3	34,0	50	29	1	1	13	5	1	26
2	44,0	48	32	<1	1	12	6	1	22
1	52,0	47	32	1	1	14	4	1	28
L3		F	Q	Fn	Fk	Ca	Do	P	S _{BET}
O1	0,0	54	30	1	1	10	4	<1	31
O2	1,25	56	28	1	1	10	3	1	35
O3	3,75	51	31	1	1	12	4	0	33
O4	6,25	61	19	1	1	13	4	1	33
O5	8,75	65	16	<1	1	12	5	1	31
O6	11,0	64	18	<1	1	13	3	1	30
6	17,0	48	30	<1	2	14	5	1	32
5	25,0	50	30	1	1	12	6	0	33
4	31,0	46	31	<1	1	15	6	1	34
3	36,50	52	30	<1	1	12	4	1	32
2	42,75	61	23	<1	1	11	3	1	32
1	50,25	53	24	1	1	12	8	1	31

F: Filosilicatos; Q: Cuarzo; Fn: Feldespato Sódico; Fk: Feldespato Potásico; Ca: Calcita; Do: Dolomita y P: Pirita.

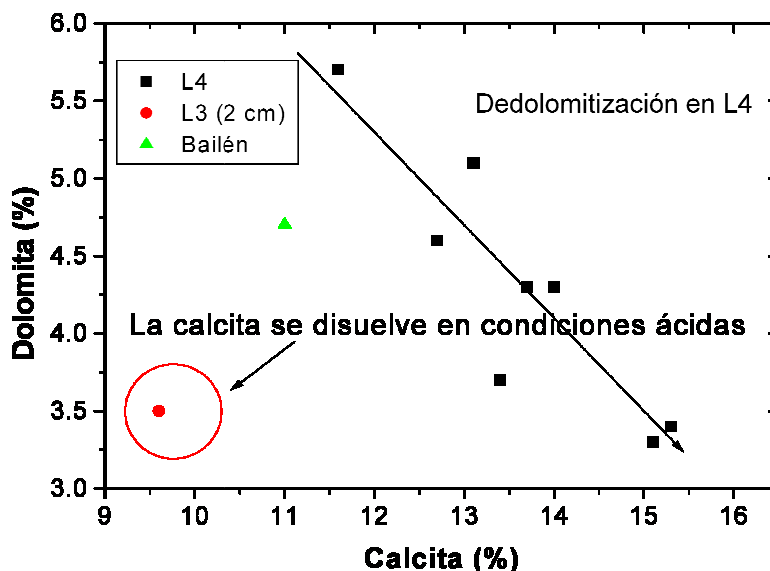


Figura 4.13: Correlación lineal entre la proporción de calcita y dolomita en la columna con el lixiviado L2.

4.2.2.3. Caracterización de las propiedades físico-químicas.

4.2.2.3.1. Superficie específica BET.

El lixiviado de El Garráf ha producido un cambio diferencial en las propiedades de las arcillas con respecto al resto de los experimentos. En esta columna la incorporación de NH_4^+ es más importante que en el resto. El ión amonio, al igual que el potasio puede tener un efecto de colapso parcial de los minerales esmectíticos, produciendo cristales con mayor número de estructuras laminares apiladas que hacen que los cristales sean más grandes y su área superficial externa, más pequeña (Metz y col., 2005). Por otra parte, ya en los experimentos de 6-10 meses, en las muestras con mayor superficie específica y cierto contenido en esmectita, la disminución de superficie específica fue una característica destacable.

El colapso de los minerales esmectíticos no se ha confirmado en ninguna de las arcillas a pesar de haber estudiado el comportamiento de la fracción $< 2 \mu\text{m}$. La Figura 4.14 indica que existe una relación probable entre el contenido en arcilla y la superficie específica en los experimentos a largo plazo con la arcilla de Bailén. La columna ensayada con el lixiviado de El Garráf manifiesta menor superficie, en general, al final del experimento y no se puede descartar una contribución de la disolución de los filosilicatos con mayor superficie específica. En cualquier caso, la confirmación de este hecho requiere un estudio de detalle que no se abordará en la presente Tesis Doctoral.

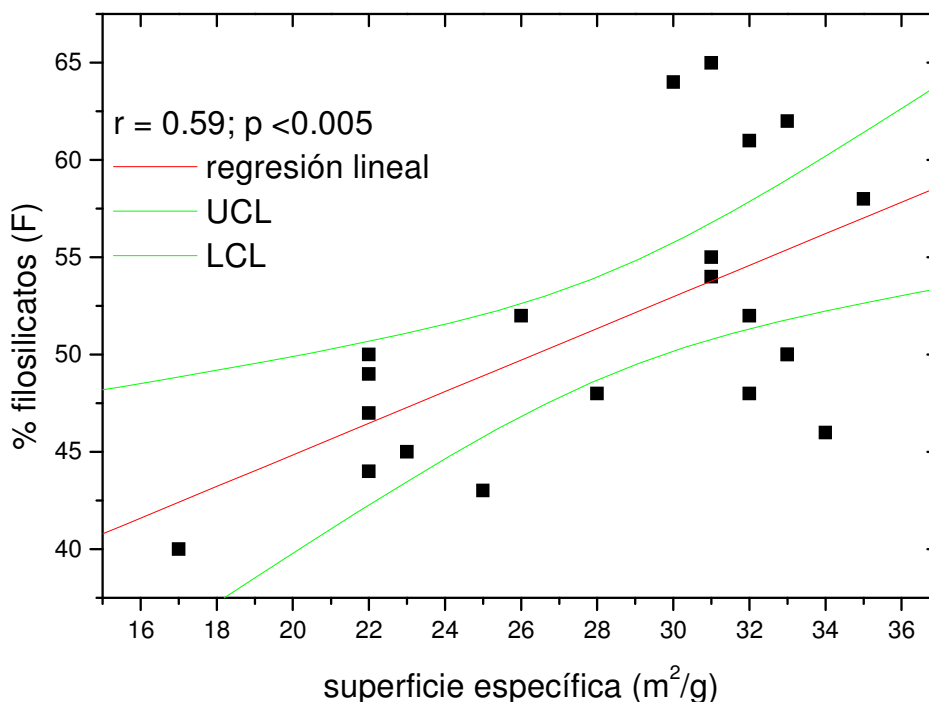


Figura 4.14: Superficie específica en relación al contenido en filosilicatos en las muestras de las columnas con arcilla de Bailén.

4.2.2.3.2. Cationes intercambiables.

El XNH_4 crece de forma importante en las muestras cercanas al lixiviado de El Garráf (L2), en paralelo con el XK, ocupando entre los dos cationes alrededor del 70% del máximo teórico ($13 \pm 2 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$). El resto está ocupado principalmente por X_2Ca y X_2Mg , cuya suma produce un exceso sobre el valor teórico debido a que los carbonatos se disuelven en proceso de desplazamiento de los cationes intercambiables. El XNH_4 decrece en forma brusca desde la cota de 25-30 cm. En el caso del lixiviado ácido, el intercambio de XNH_4 sigue la misma tendencia aunque el grado de intercambio es mucho menor. En este caso el complejo de cambio sigue estando ocupado en su mayor parte por X_2Ca . La Figura 4.15 ilustra el comportamiento descrito. Los datos citados se presentan en forma de tablas en los Anexos de esta memoria.

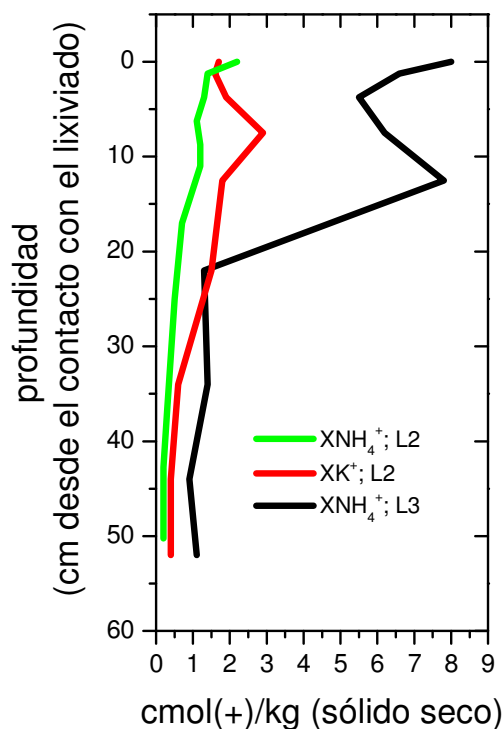


Figura 4.15: Perfil de XK y XNH₄ en la probeta de Bailén en contacto con los lixiviados L3 y L2.

4.2.2.4. Identificación de procesos de transporte y reacción en los ensayos a macroescala de 4 años.

El análisis de las variaciones mineralógicas en las columnas de arcilla durante cuatro años confirma que los cambios más importantes afectan a la reactividad de los minerales accesorios solubles. La presencia de sulfatos condiciona la formación aparente de una franja de óxidoreducción cuyo desarrollo debe ser valorado frente a la propia difusión de sulfatos hacia la reserva de lixiviado. A pesar del tiempo de ensayo prolongado, los efectos reactivos afectan como máximo a los primeros 25 cm, aunque es muy difícil detectar cambios mineralógicos en función de la profundidad con la excepción de la disolución de calcita superficial con el lixiviado ácido. Este lixiviado se encuentra completamente neutralizado y regulado a pH próximo a 8.

Existen procesos que parecen afectar al conjunto de las probetas en toda su profundidad. El cloruro ya no presenta un perfil relacionado con el gradiente de concentración entre el lixiviado y la arcilla. Este ión ha tenido tiempo de difundirse y homogeneizarse en todo el perfil. Otro efecto general es que la pirita se disuelve en toda la columna con el lixiviado ácido.

La proporción de calcita-dolomita varía en una relación inversamente proporcional pero no claramente relacionada con la posición. En relación a los carbonatos, sí parece que a una profundidad entre 25 y 15 cm la interacción con el lixiviado de El Garráf, se produce un máximo en la precipitación de calcita que coincide

con el frente de intercambio de amonio y con el final de la franja en la que los sulfatos presentan concentraciones relativas bajas.

El acoplamiento de las reacciones de intercambio catiónico, difusión de solutos y los equilibrios de oxido-reducción se confirman como importantes a la hora de describir la interacción de los lixiviados con las arcillas compactadas. En estos experimentos se han observado distintos procesos. Todos ellos tienen en común el papel relevante que juegan los carbonatos y los sulfatos. Asimismo, la presencia de esmectita y su capacidad de fijar amonio también interviene de forma relevante en las reacciones observadas. En consecuencia, de cara a estudiar estos procesos se han elegido las arcillas de El Papiol y Bailén para entender los procesos a pequeña escala con el objeto de poder desarrollar modelos para interpretar los procesos a mayor escala.

4.3. Ensayos a microescala. Pastillas de arcilla de 2 cm de espesor.

Se realizaron dos tipos de ensayos a microescala: de larga duración (4 meses en funcionamiento) y corta duración (2 semanas de funcionamiento). En los ensayos a largo tiempo, se produjeron principalmente cambios en la mineralogía de las arcillas. Sin embargo, en los ensayos de corta duración, lo que se apreciaron fueron los perfiles de difusión y modificaciones leves en el contenido de minerales solubles.

4.3.1. Ensayos a microescala de larga duración.

4.3.1.1. Caracterización de la fase sólida.

4.3.1.1.1. Humedad.

La humedad a la cual la densidad de la arcilla es máxima, se llama humedad óptima. Esta humedad puede ser determinada mediante el ensayo Proctor (Sanz Llano, 1975). Las pastillas de arcilla fueron preparadas a la densidad Proctor del material (Tabla 3.1) y a una humedad del 100% de saturación. Después del ensayo de difusión, se calculó la humedad de las muestras (Tabla 4.11) y se obtuvieron valores para dicho parámetro superiores a los valores de humedad óptima. Por tanto ha existido cierto cambio de volumen en las muestras con mayor contenido en arcilla debido a cierta elasticidad en la celda de teflón. La expansión también ha tenido lugar con mayor alcance en los ensayos en columna de 0,5 m

Tabla 4.11: Humedad real después del experimento de difusión de larga duración, humedad óptima e índice de saturación de las arcillas después del experimento de difusión

Arcilla	Humedad Real (%)	Humedad óptima (%)
Ariño	17,3	14,05
Bailén	23,72	13,0
Carboneros	15,2	13,10
Pantoja	21,6	14,15
El Papiol	11,86	9,62

4.2.1.1.2. Mineralogía.

Se ha observado, como regla general, que no existen grandes cambios en la composición mineralógica de las muestras después del ensayo de difusión de larga duración (Tabla 4.12). Solo en el caso de arcillas con carbonatos (Bailén, Carboneros y El Papiol) se ha detectado precipitación de calcita y disolución de dolomita en el contacto arcilla-lixiviado. La sustracción numérica de los difractogramas, permitió identificar de forma más clara dicha reacción. A los valores de DRX de la arcilla después del experimento se le han restado los valores de DRX de la arcilla original, obteniendo de este modo la curva de “diferencia”. En dicha curva, la precipitación de minerales queda representada como un pico positivo, mientras que la disolución, lo hace con un pico negativo (Figuras 4.16 a 4.18).

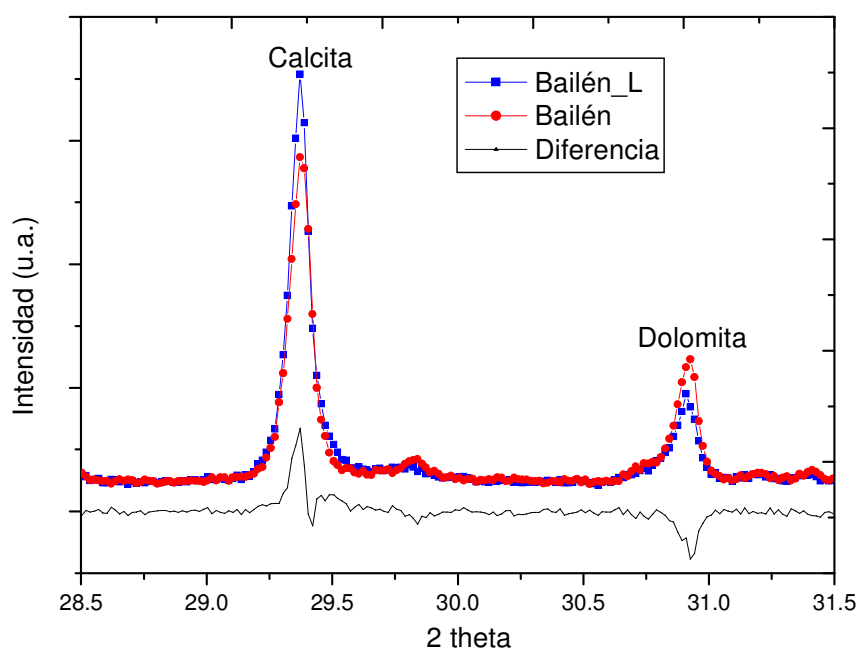


Figura 4.16: Difractograma en detalle de los picos característicos de los carbonatos de Bailén.
Precipitación de calcita y disolución de dolomita.

Bailén_L: Muestra en contacto con el lixiviado; **Bailén**: Muestra original

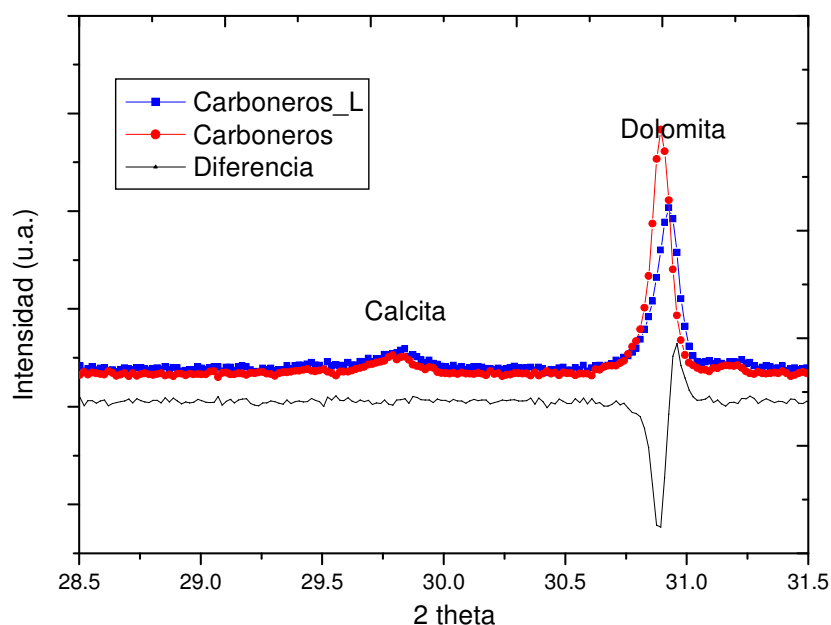


Figura 4.17: Difractograma en detalle de los picos característicos de los carbonatos de Carboneros. Precipitación de calcita y disolución de dolomita.

Carboneros_L: Muestra en contacto con el lixiviado; **Carboneros:** Muestra original

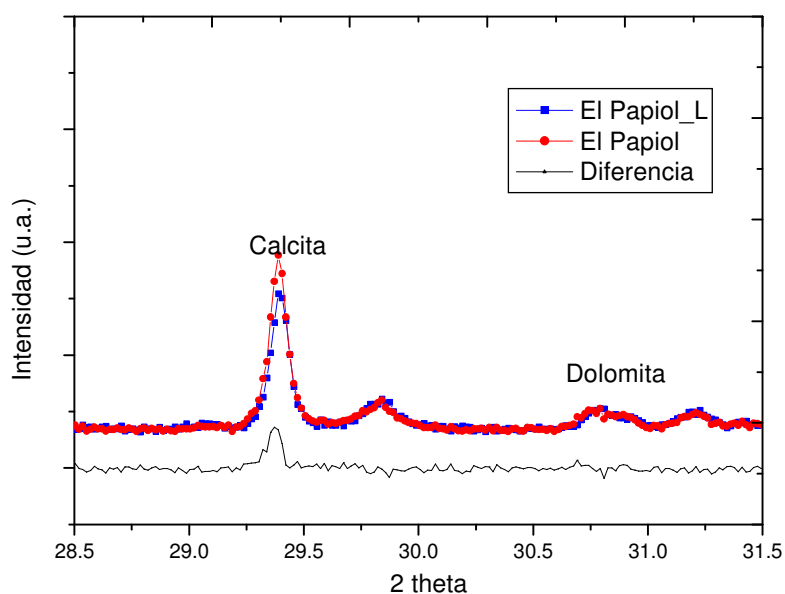


Figura 4.18: Difractograma en detalle de los picos característicos de los carbonatos de El Papiol. Precipitación de calcita y disolución de dolomita.

El Papiol_L: Muestra en contacto con el lixiviado; **El Papiol:** Muestra original

Tabla 4.12: Composición mineralógica semicuantitativa obtenida por DRX en polvo de las muestras arcillosas originales y las arcillas en contacto con los extremos del experimento de difusión (L y A).

Muestra	F	Q	Fn	Fk	Ca	Do	Otros
(% Peso)							
Ariño_L	73	24	2	1	0	0	Si: <1
Ariño_A	74	23	2	1	0	0	Si: <1
Ariño	78	20	1	1	0	0	Si: <1
Bailén_L	47	31	1	1	16	4	P: <1
Bailén_A	54	28	<1	<1	14	3	P: 1
Bailén	52	30	1	<1	11	5	P: 1
Carboneros_L	63	24	<1	1	2	8	H: 2
Carboneros_A	62	25	<1	1	<1	9	H: 3
Carboneros	62	23	<1	1	<1	12	H: 2
Pantoja_L	67	24	7	2	<1	<1	Si: <1
Pantoja_A	52	30	5	12	<1	1	Si: <1
Pantoja	70	22	5	3	<1	<1	Si: <1
El Papiol_L	55	32	2	1	8	<1	H: 2
El Papiol_A	57	27	2	3	8	2	H: 1
El Papiol	58	30	1	1	6	2	H: 2

F: Filosilicatos; **Q:** Cuarzo; **Fn:** Feldespato Sódico; **Fk:** Feldespato Potásico;

Ca: Calcita; **Do:** Dolomita; **Si:** Siderita; **H:** Hematites y **P:** Pirita.

L: Muestra en contacto con el lixiviado sintético. **A:** Muestra em contacto con el agua.

4.3.1.1.3. Superficie específica.

Respecto a la superficie específica no se apreciaron variaciones significativas entre las distintas secciones para la mayoría de las arcillas, excepto en Pantoja, donde los valores de superficie específica BET aumentaron (Tabla 4.13). Este hecho también fue detectado en los ensayos de 0,5 m de espesor con la arcilla de Pantoja después de 10 meses de interacción lixiviado-arcilla (Tabla 4.6). Como norma general, se deduce que al no existir variaciones sustanciales en la mineralogía, tampoco se producen cambios importantes en propiedades físicas como la superficie específica BET.

Tabla 4.13: Superficie Específica BET de las muestras ensayadas (muestra original y después del experimento de difusión) (m^2/g).

Muestra	Sup. Específica (m^2/g)
Ariño_L	19
Ariño_A	20
Ariño	20
Bailén_L	29
Bailén_A	30
Bailén	29
Carboneros_L	39
Carboneros_A	39
Carboneros	38
Pantoja_L	50
Pantoja_A	50
Pantoja	42
Papiol_L	18
Papiol_A	19
Papiol	19

4.3.1.1.4. Extracción y determinación del agua de poro y cationes de cambio de la arcilla.

Agua de poro.

La extracción del agua de poro se realizó en un extracto acuoso con una relación sólido: líquido de 3:50. En el sobrenadante del extracto acuoso se ha medido el pH y la concentración de las sales solubles. Es importante indicar que los datos obtenidos mediante esta técnica de extracción hay que analizarlos con cautela, ya que los valores de pH, alcalinidad y concentración de algunas sales se ven influenciados por la disolución de los minerales solubles (carbonatos y sulfatos) que se produce durante la extracción.

El extracto acuoso en las arcillas, exceptuando Ariño, tiene un valor de pH entorno a 9 (Figura 4.19). En el caso de Ariño (arcilla rica en caolinita) el pH es más ácido en la secciones en contacto con el agua, lo que puede tener un efecto importante en la capacidad de retención de contaminantes de dicha arcilla.

Existe una relación entre el pH del extracto y la presencia de carbonatos en las muestras (Figura 4.19 y Tabla 4.1), así aquellas en las que se identifica calcita y / o dolomita (Carboneros, Bailén, Papiol y Pantoja (trazas)), muestran pH básicos ($\text{pH} \geq 8,5$), aunque la arcilla sea pobre en carbonatos (Pantoja). Sin embargo, la arcilla sin calcita y / o dolomita (Ariño), tiene los valores más ácidos de pH.

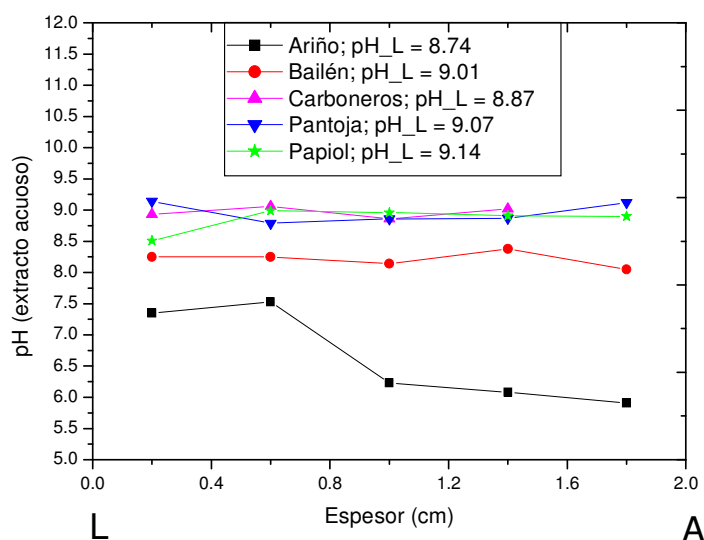


Figura 4.19: pH de las muestras después del ensayo de difusión determinado en un extracto acuoso

Los resultados obtenidos del estudio de la concentración del anión Cl^- en el agua de poro de las arcillas, no indican gradiente desde la sección en contacto con el lixiviado hasta la sección opuesta en la mayoría de las arcillas (solo aparece dicho perfil en la arcilla de Carboneros) (Figura 4.20). Esto es debido a que durante el tiempo que ha durado el experimento, se ha llegado al equilibrio del sistema. El transporte del anión cloruro es debido únicamente a la difusión ya que se trata de un anión conservativo (Rowe, 1989).

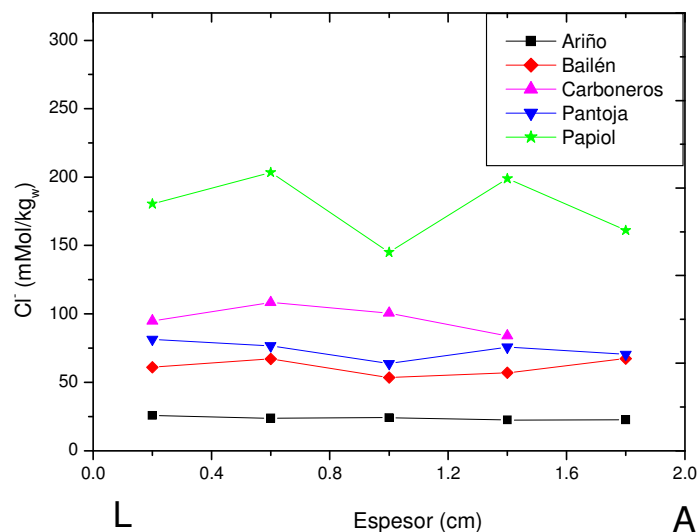


Figura 4.20: Distribución del Cl^- soluble en el agua intersticial de la arcilla después del experimento de difusión de larga duración (mmol/Kg_w)

Por el contrario, los cationes Na^+ y NH_4^+ , no presentan una distribución homogénea a través de la pastilla de arcilla. Como norma general, la concentración de estos cationes en la zona L es mayor que en la zona opuesta (Figuras 4.21 y 4.22). El transporte de los cationes se ve influido tanto por la difusión de solutos como por el proceso de intercambio catiónico. Por dicha razón, el transporte es más lento si se compara con los datos de Cl^- .

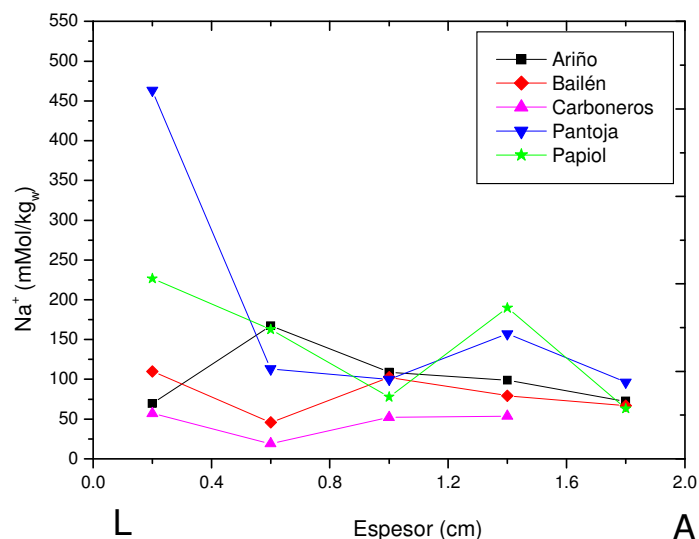


Figura 4.21: Distribución del Na^+ soluble en el agua intersticial de la arcilla después del experimento de difusión de larga duración (mmol/Kg_w)

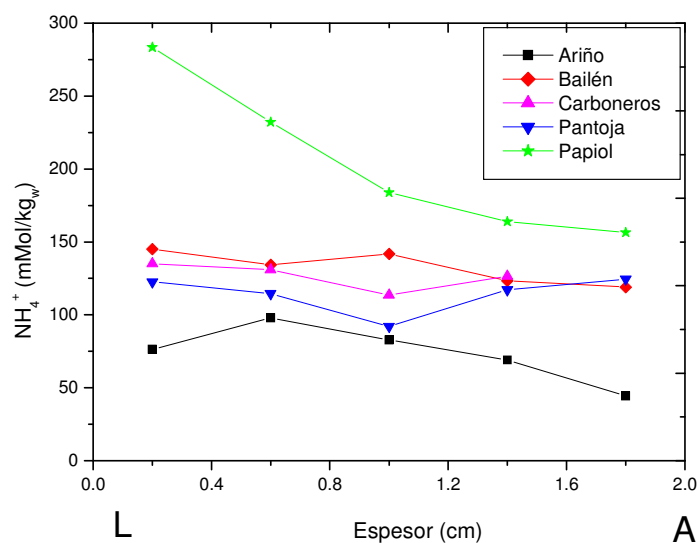


Figura 4.22: Distribución del NH_4^+ soluble en el agua intersticial de la arcilla después del experimento de difusión de larga duración (mmol/Kg_w)

El K^+ soluble demuestra mayor concentración en la zona cercana al lixiviado que en la zona adyacente al agua, para las arcillas de Bailén, Ariño, El Papiol y Pantoja. Sin embargo, esta situación no ocurre en el caso de Carboneros. Este catión no es incorporado al sistema por el lixiviado sintético sino que proviene del complejo de cambio (se intercambia Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ del complejo de cambio por NH_4^+ y Na^+ del lixiviado). El intercambio será mayor en la zona L que en la zona A lo que se corrobora en los perfiles registrados (Figura 4.23).

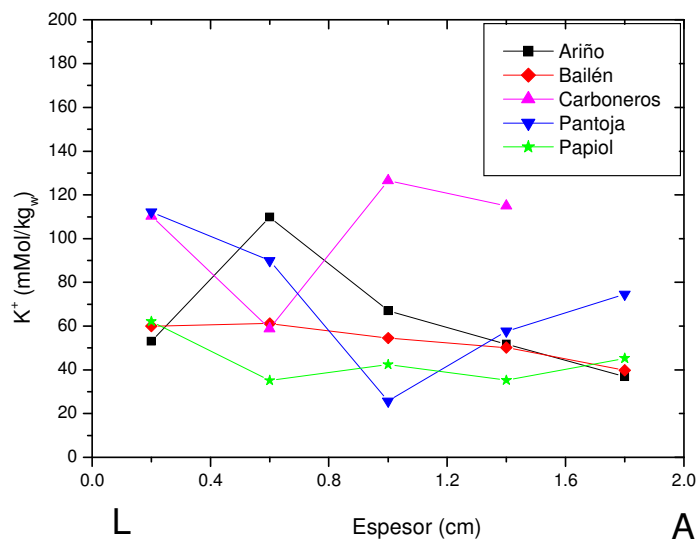


Figura 4.23: Distribución del K^+ soluble en el agua intersticial de la arcilla después del experimento de difusión de larga duración (mmol/Kg_w)

Por último, se observa una disminución de SO_4^{2-} tanto en el contacto arcilla-agua como en el arcilla-lixiviado (Figura 4.24). Esta disminución es más importante en el

primer caso que en el segundo. Ello se explica debido a la diferente duración de las etapas del experimento. La difusión de este anión desde el agua de poro hacia el tanque del agua, se ha producido durante 4 meses, mientras que la difusión del agua de poro al tanque de lixiviado (en el extremo opuesto), duró 2 meses. Otro factor que puede influir en esta disminución de SO_4^{2-} en el contacto con el lixiviado se debe a procesos de sulfato-reducción.

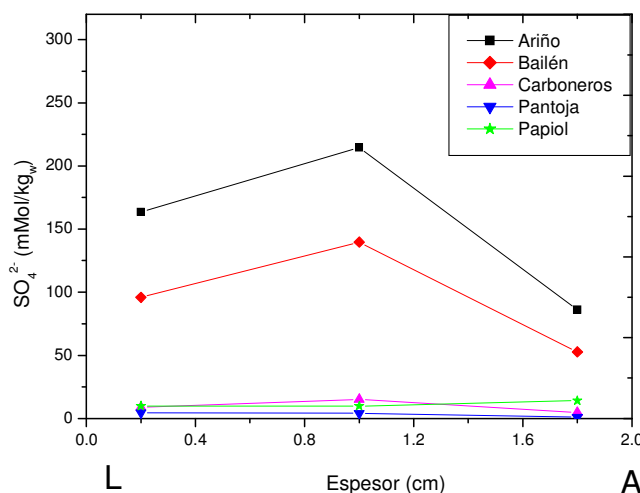


Figura 4.24: Distribución del SO_4^{2-} soluble en el agua intersticial de la arcilla después del experimento de difusión de larga duración (mmol/Kg_w)

Los datos de distribución de Na^+ , K^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} y Cl^- obtenidos en el agua de poro de las distintas secciones de las arcillas ensayadas pueden ser presentados en forma de tabla en el apartado de anexos.

Cationes de cambio y CIC de la arcilla.

En el apartado de Materiales y Métodos se ha explicado que para la determinación de la concentración de los cationes de cambio se pesó una cantidad de arcilla sin lavar que se puso en contacto con acetato sódico o acetato amónico. Debido al método de extracción utilizado (que disuelve carbonatos), los valores de X_2Ca y X_2Mg obtenidos son muy superiores a los reales (Appelo y Postma, 2005; Dohrman, 2006; Dohrman and Kaufhold, 2009). Con el fin de corregir este artefacto analítico, los valores de X_2Ca fueron corregidos mediante la siguiente relación:

$$\text{X}_2\text{Ca} = \text{CIC} - \text{XNa} - \text{XK} - \text{XNH}_4 - \text{X}_2\text{Ca}$$

A continuación se presentan los datos de cationes intercambiables para las cinco arcillas después de la corrección de X_2Ca (Figuras 4.25 – 4.29). Los datos demuestran el intercambio de NH_4^+ (principalmente) y Na^+ provenientes del lixiviado por Ca^{2+} y Mg^{2+} del complejo de cambio (ya que los valores más altos de cationes intercambiables son los de XNa y XNH_4 para todas las arcillas ensayadas).

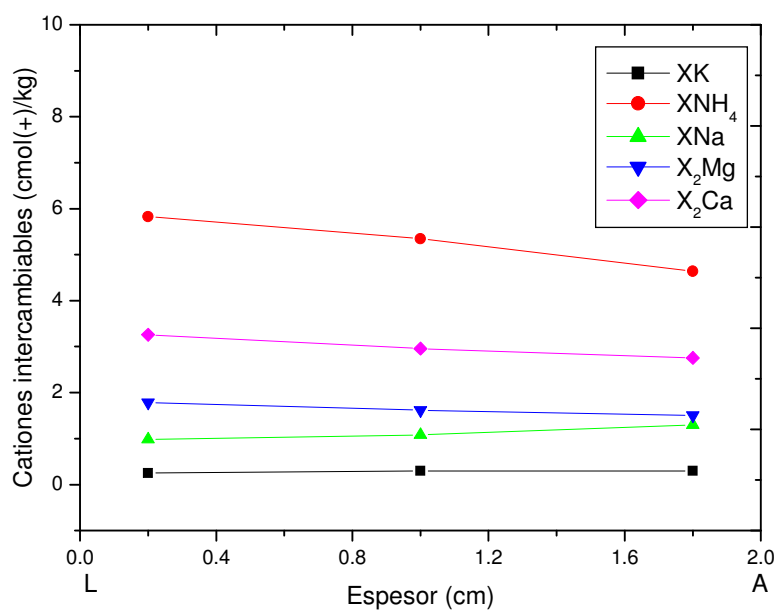


Figura 4.25: Distribución de cationes intercambiables de la arcilla de Ariño después del experimento de difusión de larga duración (cmol(+)/Kg)

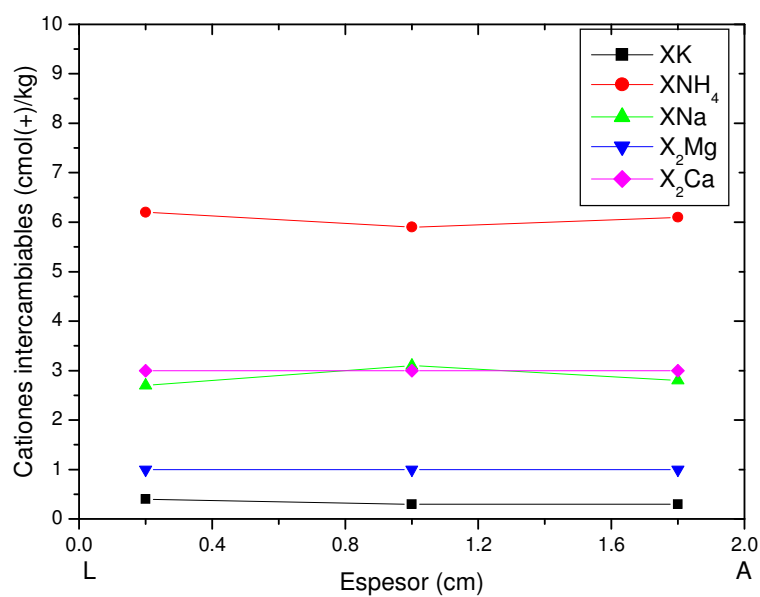


Figura 4.26: Distribución de cationes intercambiables de la arcilla de Bailén después del experimento de difusión de larga duración (cmol(+)/Kg)

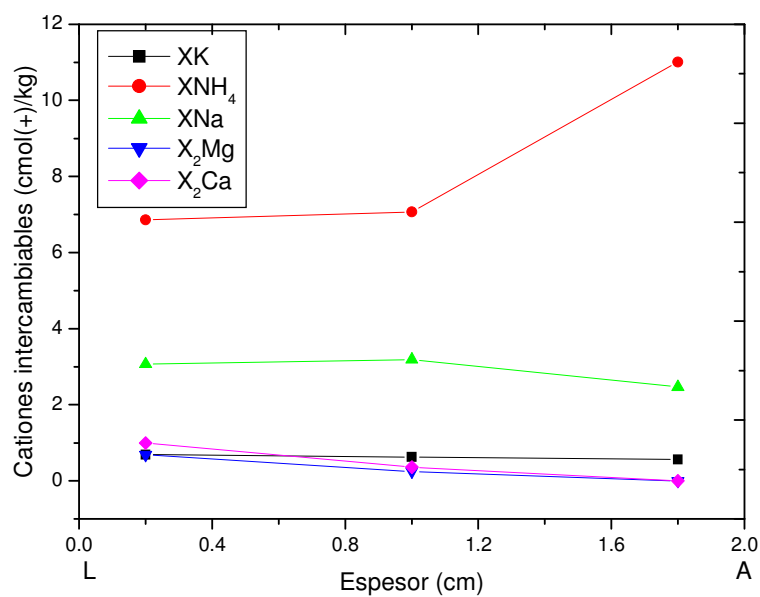


Figura 4.27: Distribución de cationes intercambiables de la arcilla de Carboneros después del experimento de difusión de larga duración (cmol(+)/Kg)

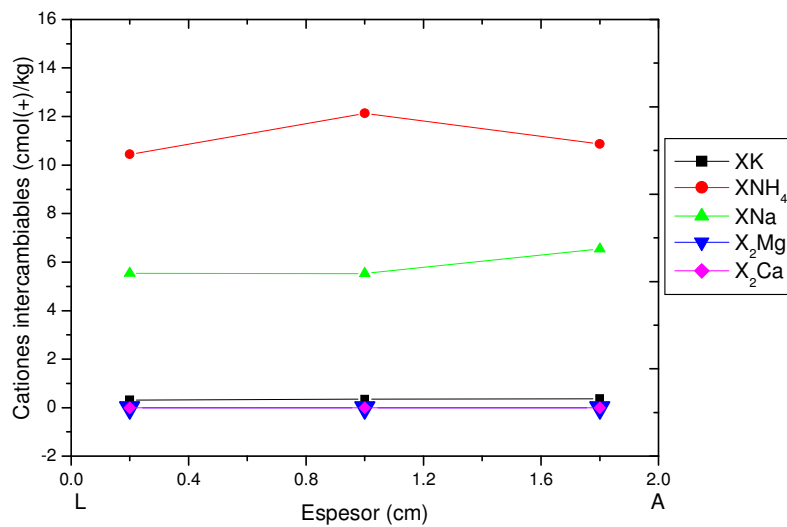


Figura 4.28: Distribución de cationes intercambiables de la arcilla de Pantoja después del experimento de difusión de larga duración (cmol(+)/Kg)

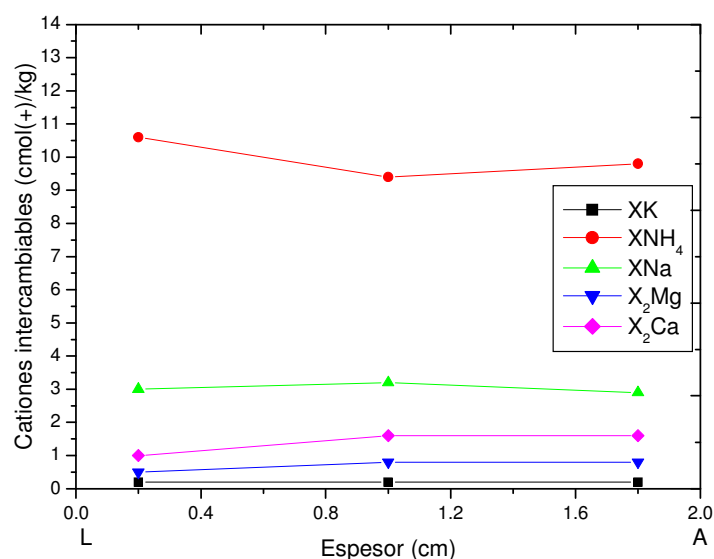


Figura 4.29: Distribución de cationes intercambiables de la arcilla de El Papiol después del experimento de difusión de larga duración (cmol(+)/Kg)

Como norma general se obtienen altas concentraciones de XNa y XNH₄ (valores cercanos a la CIC de las arcillas para el caso de XNH₄) en todas las arcillas ensayadas (Figuras 4.26 – 4.29), lo que confirma que el intercambio de cationes tiene lugar de forma significativa a través de las arcillas compactadas. Se intercambia Ca²⁺ y Mg²⁺ del complejo de cambio inicial por Na⁺ y NH₄⁺ provenientes del lixiviado sintético. Además, los perfiles de cationes intercambiables obtenidos después del ensayo de larga duración son bastante homogéneos a lo largo del espesor de las pastillas. No existe un gradiente importante en el contenido de dichos cationes desde la zona en contacto con el lixiviado a la zona en contacto con agua destilada, lo que demuestra, nuevamente, el equilibrio químico del sistema.

4.3.1.1.5. Microscopía electrónica de barrido y análisis elemental.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas con el Microscopio Electrónico de Barrido para las cinco arcillas ensayadas después del experimento de difusión de larga duración (Figuras 4.30, 4.32, 4.34, 4.36, 4.38). A grandes rasgos se puede decir que no se aprecian cambios texturales importantes en la zona del contacto arcilla-lixiviado, al compararla con la fábrica de la arcilla en el contacto arcilla-agua.

La arcilla de Ariño se caracteriza por la presencia de clastos angulosos a subangulosos englobados dentro de una matriz de tamaño arcilla (Figura 4.30). No existen diferencias texturales si se compara la zona A con la zona L. Esta homogeneidad, también fue detectada en los perfiles de elementos realizados desde el contacto con el agua hasta el contacto con el lixiviado (Figura 4.31).

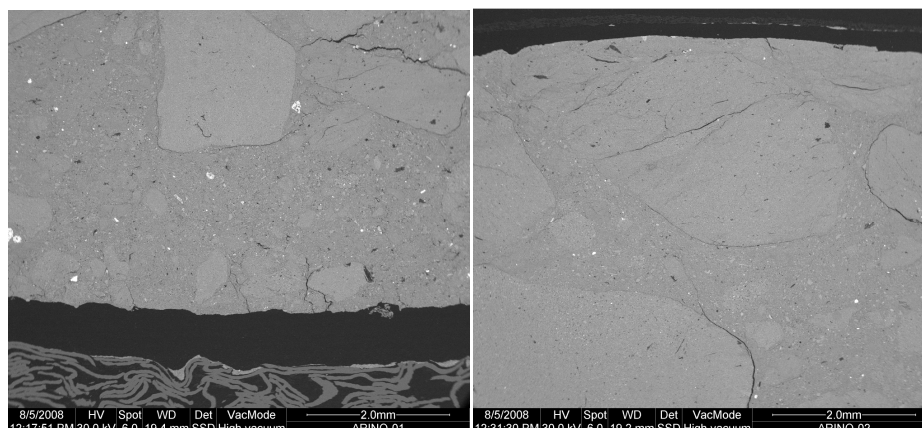


Figura 4.30: Imagen del SEM para la arcilla de Ariño después del experimento. (La imagen de la izquierda corresponde con el contacto agua-lixiviado y la de la derecha con el contacto opuesto).

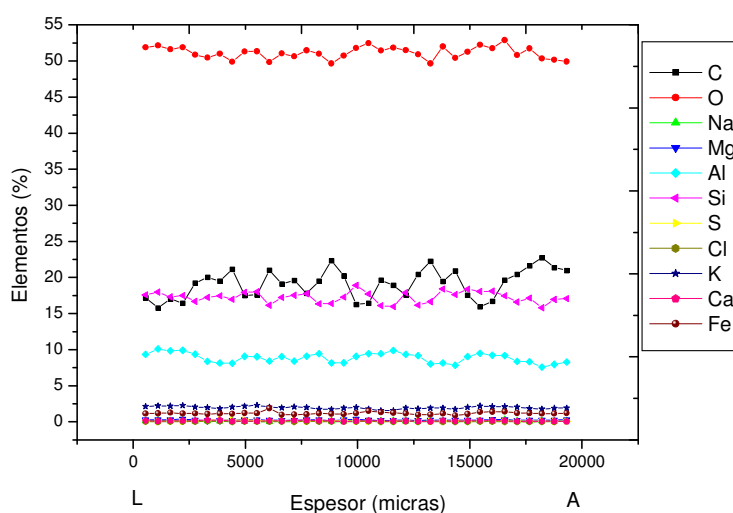


Figura 4.31: Perfiles de los elementos para la arcilla de Ariño.

Bailén, por el contrario, se caracteriza por ser una arcilla muy homogénea desde un punto de vista granulométrico y morfológico, ya que los clastos son de tamaño arcilla y redondeados (Figura 4.32). Los perfiles de elementos obtenidos mediante el escaneo longitudinal de la pastilla de arcilla, mostraron homogeneidad en la mayoría de los elementos estudiados, exceptuando el perfil de calcio. La concentración de calcio resultó mayor en la zona del lixiviado que en la zona opuesta, lo que corrobora la precipitación de calcita, detectada por DRX, en la zona L (Figura 4.33).

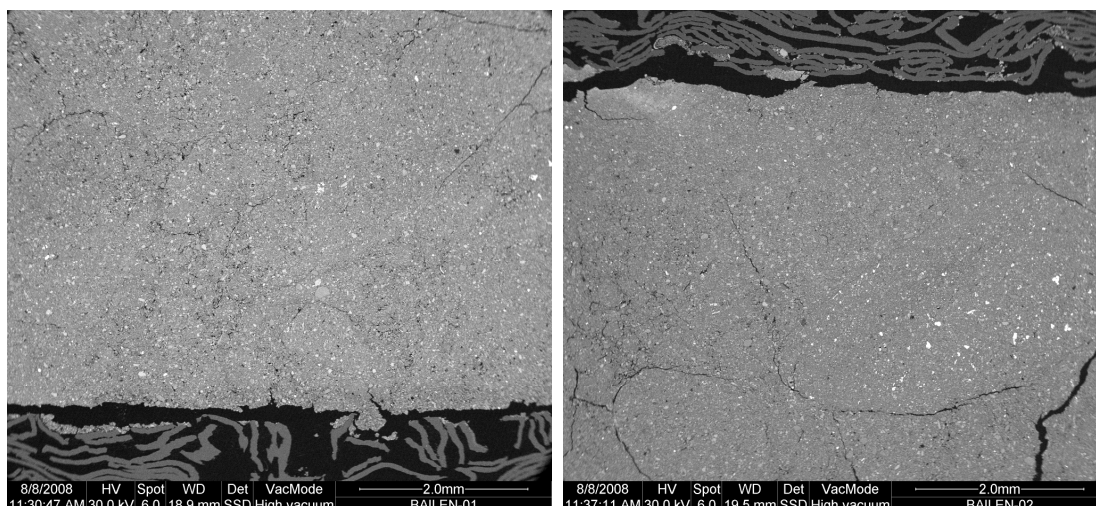


Figura 4.32: Imagen del SEM para la arcilla de Bailén después del experimento. (La imagen de la izquierda corresponde con el contacto agua-lixiviado y la de la derecha con el contacto opuesto).

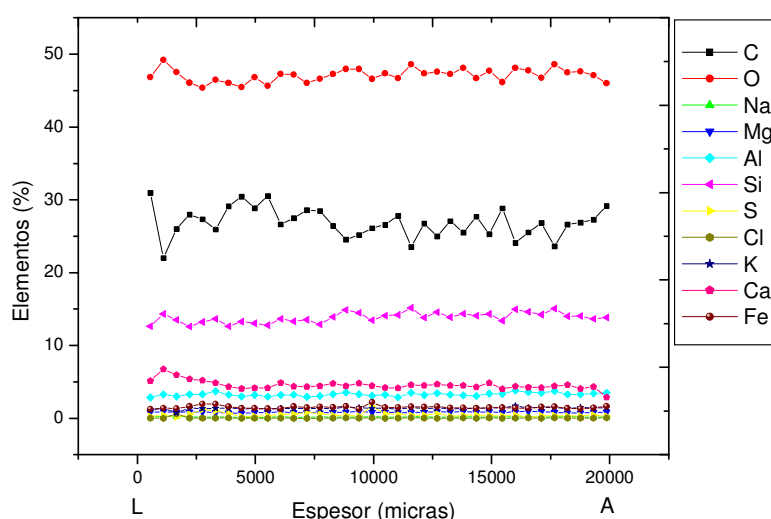


Figura 4.33: Perfiles de los elementos para la arcilla de Bailén.

La muestra de Carboneros se caracteriza por la existencia abundante de clastos subangulosos dentro de una matriz de menor tamaño con clastos redondeados. Además, es notable la presencia de grietas generadas en la preparación de la muestra (Figura 4.34). En este caso los perfiles de elementos no mostraron el gradiente en calcio anteriormente citado para la arcilla de Bailén, a pesar de que en esta arcilla también precipita calcita cerca en la sección L. Lo que sí que se aprecia es la existencia de granos de dolomita a 1000 y 1500 micras de espesor (al aparecer picos en el perfil de calcio y magnesio). Es posible que el mayor tamaño de los granos de dolomita en esta muestra hiciera que la reacción se produjera en zonas localizadas, y por tanto no se detectaron en un perfil lineal (Figura 4.35).

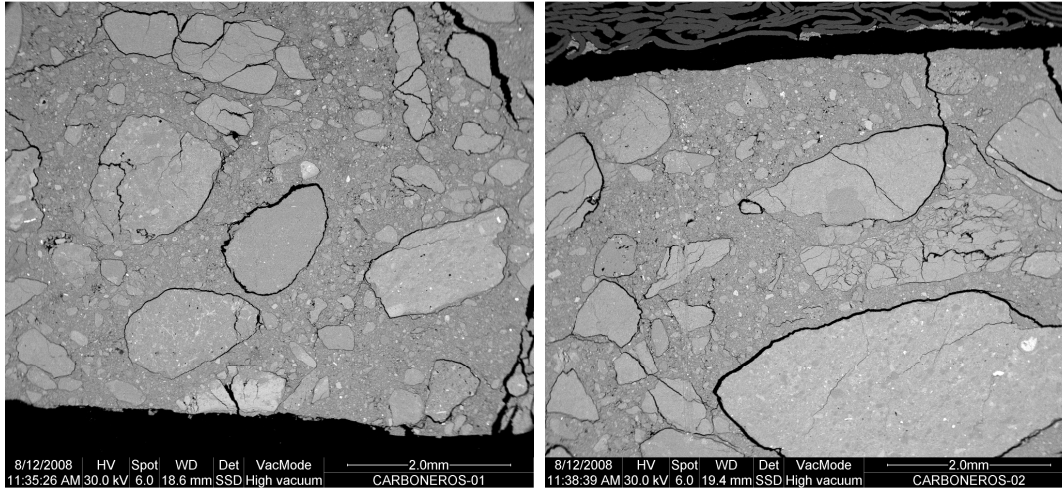


Figura 4.34: Imagen del SEM para la arcilla de Carboneros después del experimento. (La imagen de la izquierda corresponde con el contacto agua-arcilla y la de la derecha con el contacto opuesto).

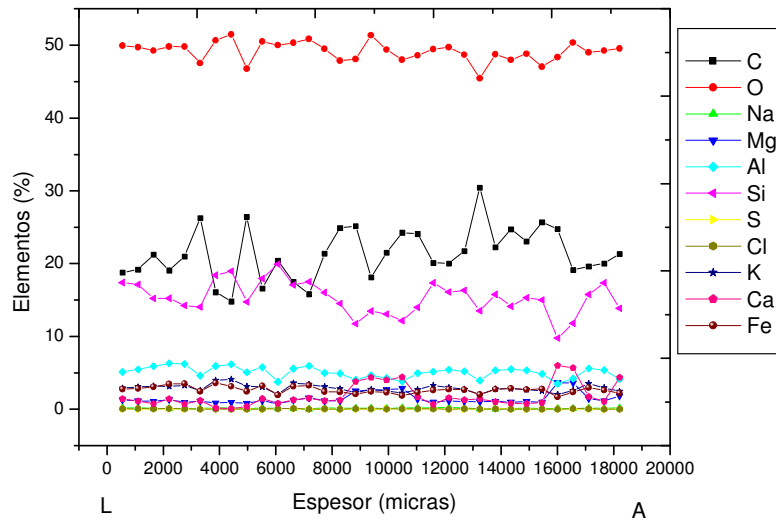


Figura 4.35: Perfiles de los elementos para la arcilla de Carboneros.

Pantoja, es una arcilla bastante homogénea desde un punto de vista textural y de elementos químicos, como se puede apreciar en las Figuras 4.36 y 4.37. Al no existir precipitación de calcita en la zona L, tampoco se detectaron cambios en la concentración de calcio a través de la arcilla.

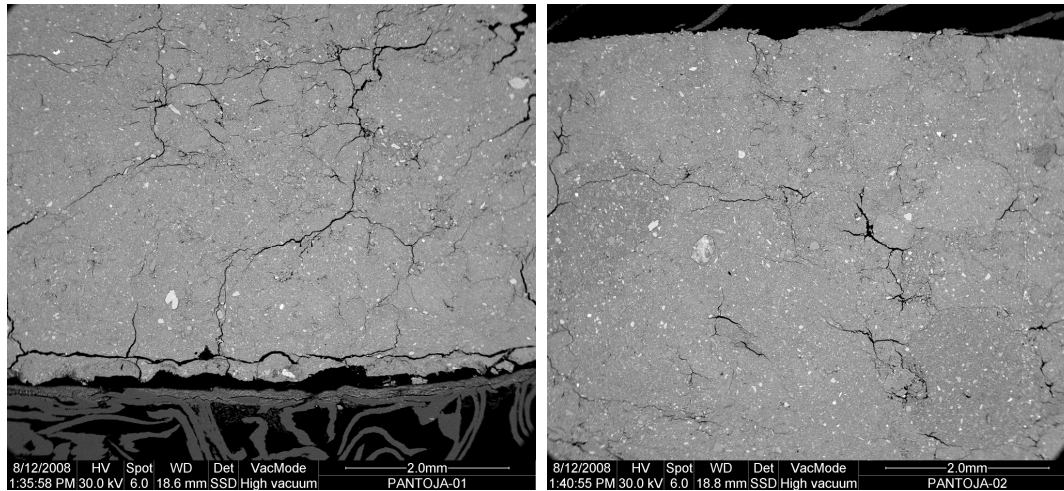


Figura 4.36: Imagen del SEM para la arcilla de Pantoja después del experimento. (La imagen de la izquierda corresponde con el contacto agua-arcilla y la de la derecha con el contacto opuesto).

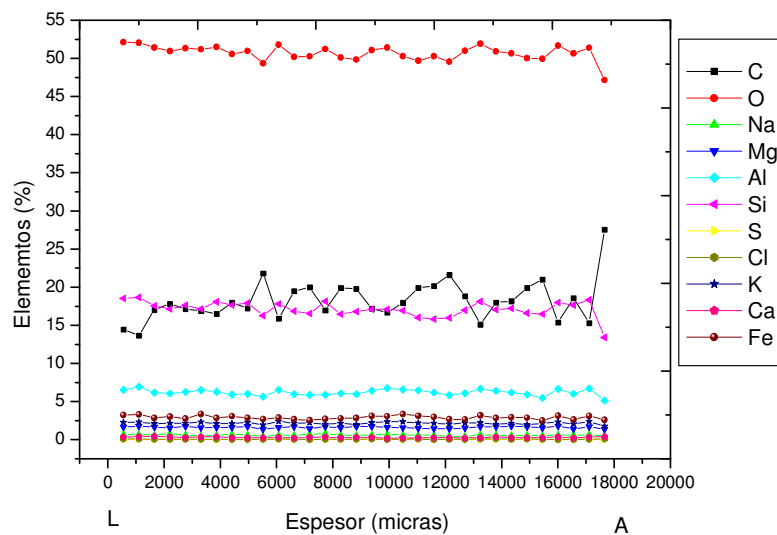


Figura 4.37: Perfiles de los elementos para la arcilla de Pantoja.

Por último, El Papiol presenta clastos de gran tamaño subangulosos a redondeados poliminerálicos y moniminerálicos englobados en una matriz de menor tamaño (Figura 4.38). Los perfiles de elementos realizados longitudinalmente, indicaron un pequeño gradiente en calcio desde la zona L hasta la zona A, siendo mayor la concentración en el contacto arcilla-lixiviado (Figura 4.39). Este hecho está en consonancia con los datos de DRX de dicha muestra donde se detectó la precipitación de calcita en L.

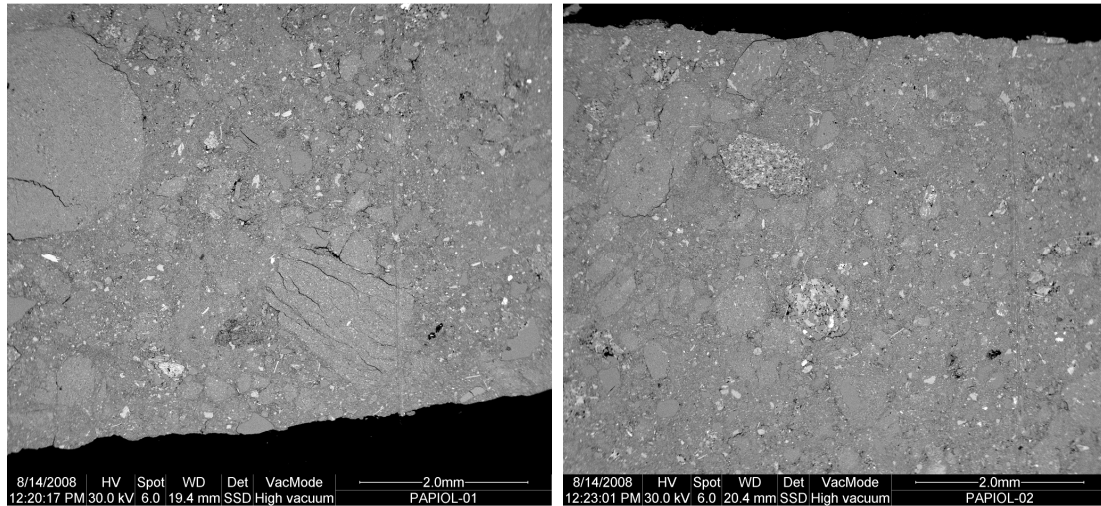


Figura 4.38: Imagen del SEM para la arcilla de El Papiol después del experimento. (La imagen de la izquierda corresponde con el contacto agua-arcilla y la de la derecha con el contacto opuesto).

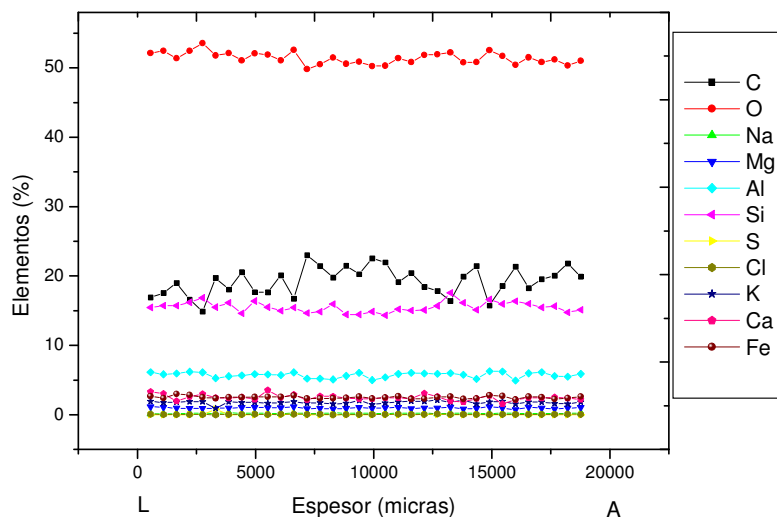


Figura 4.39: Perfiles de los elementos para la arcilla de El Papiol.

Con el fin de apreciar con mayor detalle, los perfiles de Ca^{2+} obtenidos con el MEB, en la siguiente figura se presentan los datos de dicho catión de las cinco arcillas ensayadas. En resumen, se puede afirmar que en las arcillas donde ha tenido lugar la precipitación de carbonatos en el contacto arcilla-lixiviado (Bailén, Carboneros y El Papiol), existe una mayor concentración de calcio en la zona L respecto a la zona A. Además, en estas tres arcillas los valores de base de dicho elemento han resultado mayores que en las arcillas sin carbonatos (Pantoja y Ariño) (Figura 4.40).

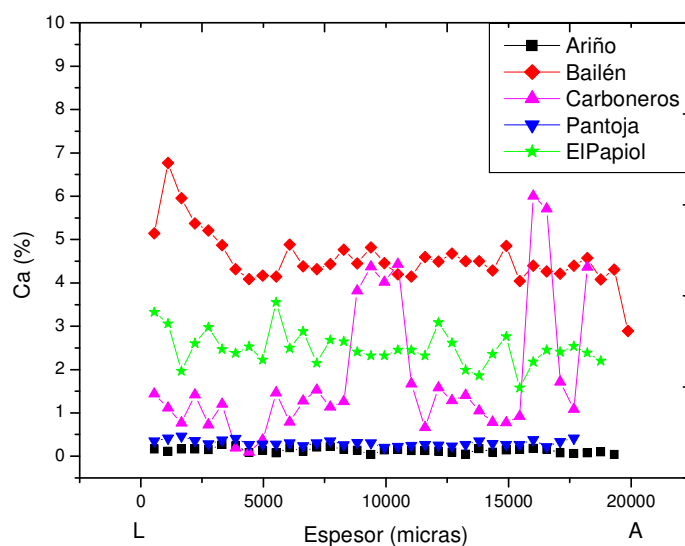


Figura 4.40: Perfiles de calcio para las cinco arcillas ensayadas.

4.3.1.1.6. Microscopía óptica.

Gracias al estudio de microscopía óptica se han podido completar y corroborar tanto los resultados de composición mineralógica, como el estudio textural de las muestras realizado por DRX y MEB, respectivamente.

La muestra de la arcilla de Ariño presenta una textura arcillosa con un tamaño de grano muy fino y de color bastante uniforme en la gama de los tonos castaños o pardos. Se reconocen grietas (algunas rellenas por materia orgánica (color negro)), incluso esporádicamente aparecen acúmulos de óxidos de hierro redondeados (Figura 4.41).



Figura 4.41: Zona próxima al contacto arcilla-lixiviado: Grietas rellenas con materia orgánica, cristales de cuarzo y óxidos de hierro (X64).

A lo largo de toda la preparación se repite la misma disposición de los clastos, existiendo fragmentos de distinta naturaleza cohesionados por lechadas de arcillas que compactan las unidades, de manera que las arcillas se adaptan a la morfología de los clastos más rígidos (Figura 4.42 - 4.44).

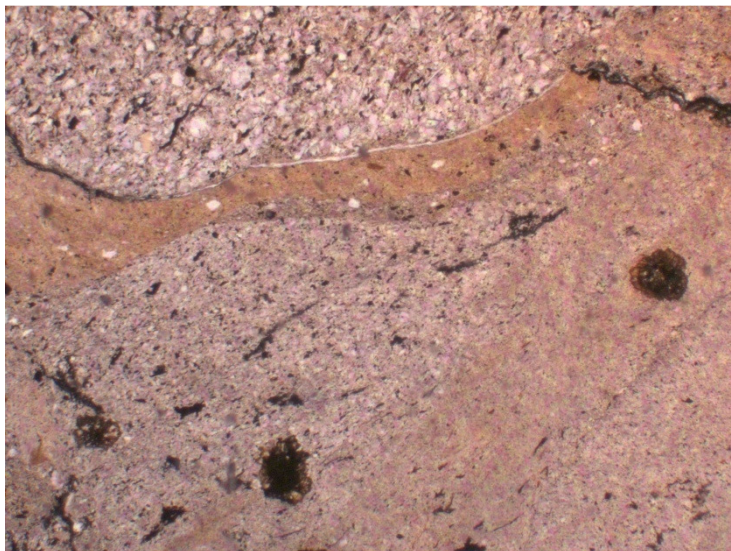


Figura 4.42: Fotografía de la arcilla de Ariño con el microscopio óptico. En la parte superior material de granulometría cuarcítica con abundantes cristales de cuarzo. En la zona central aparece arcilla depurada de diferente color. En la parte inferior materiales ricos en materia orgánica con disposición estratificada (X64).

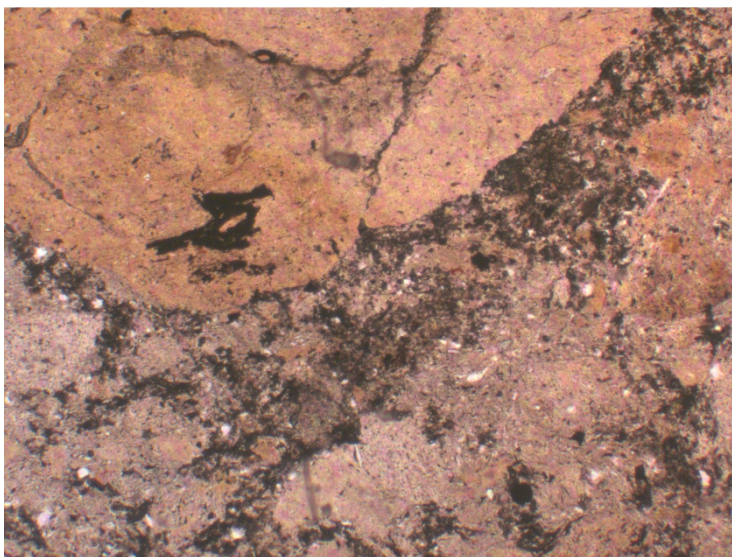


Figura 4.43: Fotografía de la arcilla de Ariño con el microscopio óptico. Materiales de diferente dureza: en la zona superior material rico en minerales de la arcilla; zona inferior material rica en materia orgánica con cristales de cuarzo (X64).

Próximo al contacto arcilla-agua, la disposición de los materiales cambia, reconociéndose argilanes de formas arriñonadas (Figura 4.44).

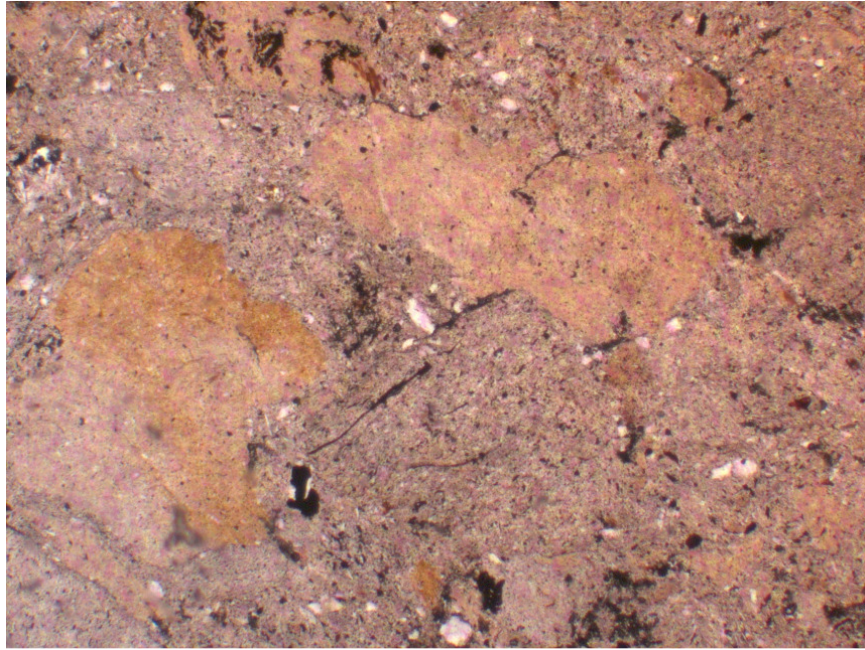


Figura 4.44: Fotografía de la arcilla de Ariño con el microscopio óptico: Detalle de argilanes en una pasta cuarcítica (X64).

La muestra de Bailén es diferente a la precedente; en este caso se observa un tamaño de grano mayor que Ariño por lo que facilita la identificación de cristales de cuarzo angulosos y cristales de calcita (algunos de morfología prismática), dentro de una pasta arcillosa carbonatada. En líneas generales se detecta una distribución uniforme de minerales desde el contacto arcilla-lixiviado hasta la zona en contacto con agua. Se aprecia, aunque con poca intensidad, un aumento en el número de cristales de calcita desde L hasta A. No obstante la matriz es más carbonatada en la región próxima al lixiviado. Se puede pensar que desde L hasta A, los carbonatos dispersos recrystalizan para dar mejores, aunque más escasos, cristales de calcita (Figura 4.45 a 4.47).

Se identifican grietas, donde se alojan materiales filiformes (similares a fibras vegetales), con una incipiente cristalización de minúsculos cristales de calcita. También se aprecia materia orgánica muy dispersa.

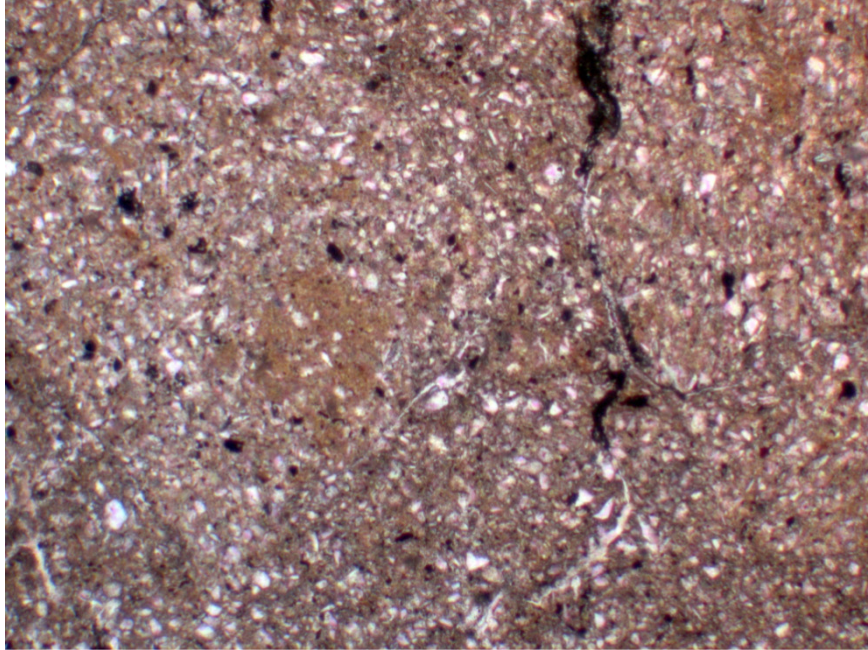


Figura 4.45: Fotografía de la arcilla de Bailén: detalle de la apariencia de los cristales de la muestra con grietas y nódulos arcillosos. Son frecuentes los cristales de cuarzo y feldespato potásico angulosos (X64).

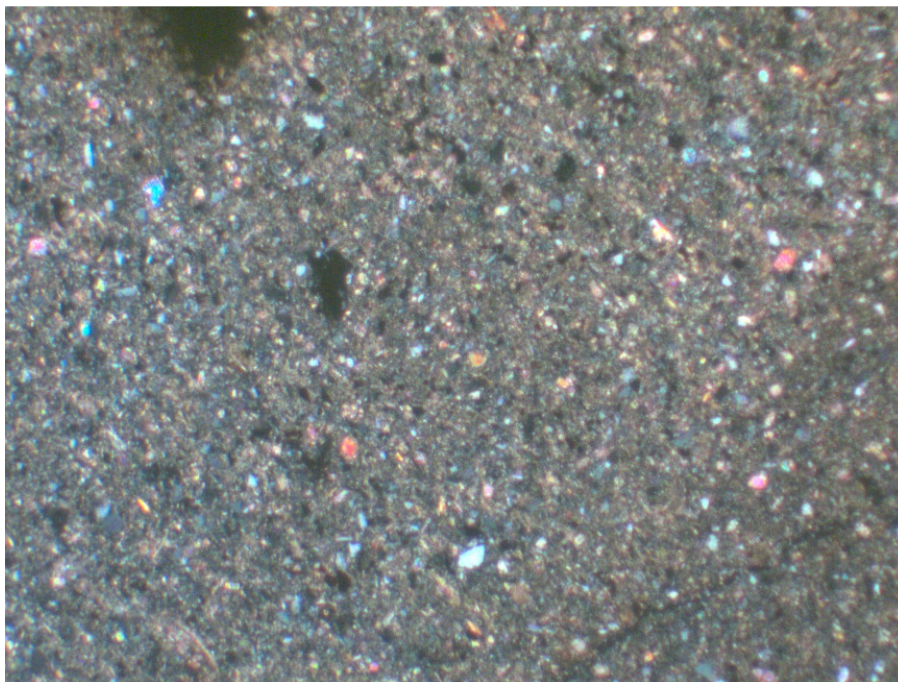


Figura 4.46: Fotografía de la arcilla de Bailén: detalle de los cristales de calcita en la zona A (Nícoles cruzados X64).

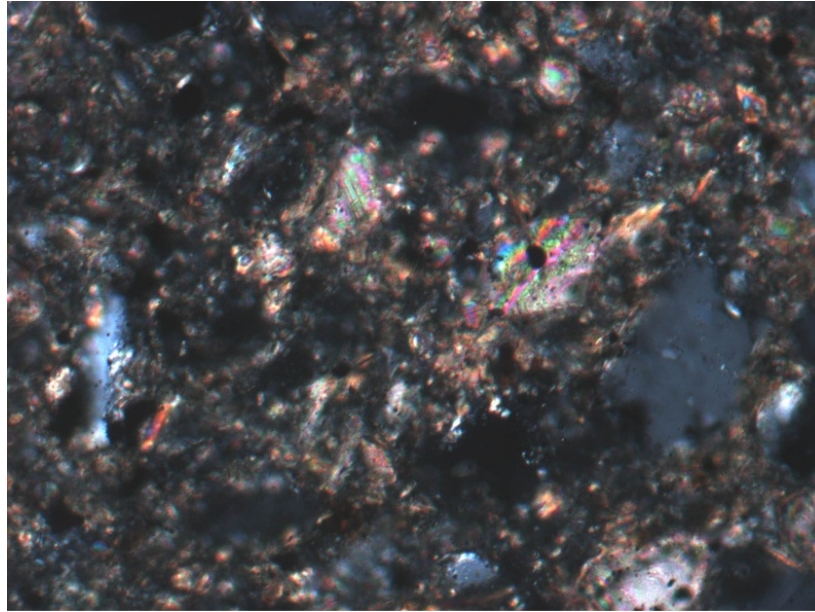


Figura 4.47: Fotografía de la arcilla de Bailén al Microscopio óptico: detalle de los cristales de calcita en la zona L (Nícoles cruzados X125).

La muestra arcillosa de Carboneros tiene una apariencia de brecha en la que se identifican clastos de carbonato, cristales de cuarzo, feldespato potásico, feldespato calcosódico, óxidos de hierro (en concentraciones variables) y minerales de la arcilla. Las grietas son frecuentes rellenándose con una incipiente cristalización de carbonatos (Figuras 4.48 – 4.50).

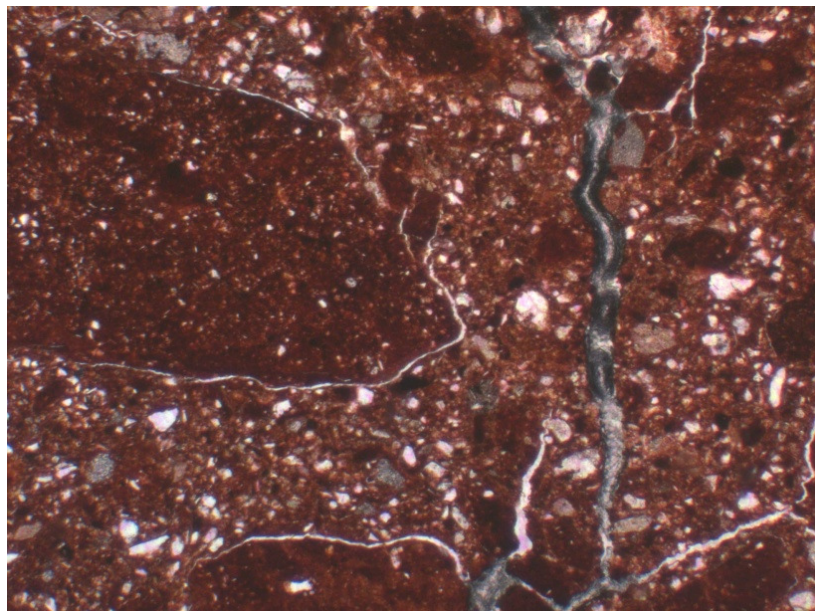


Figura 4.48: Fotografía de la arcilla de Carboneros: detalle de las grietas que surcan la preparación. En algunas grietas se aprecia una pequeña cristalización de carbonatos. (X64).

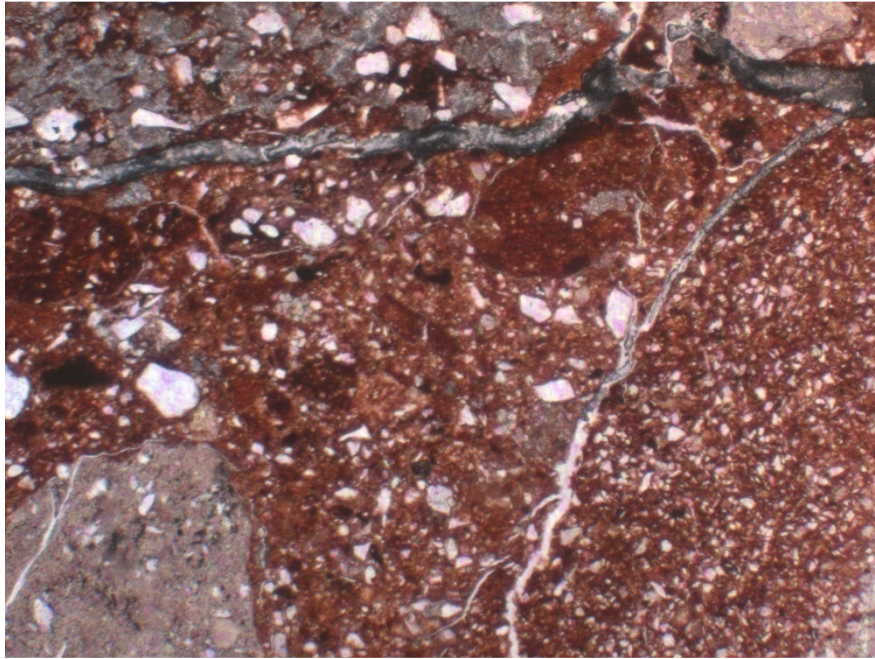


Figura 4.49: Fotografía de la arcilla de Carboneros: detalle con diferentes tamaños de distribución aleatoria de cristales de feldespatos y cuarzo (X64).

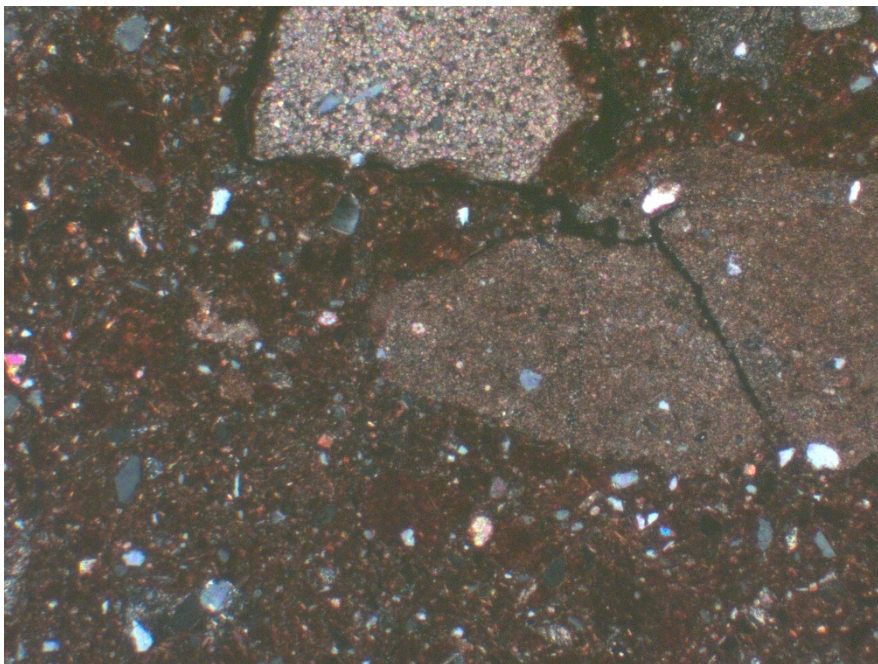


Figura 4.50: Fotografía de la arcilla de Carboneros: detalle de la apariencia de la muestra en la que coexisten fragmentos de caliza, fragmentos de argilanes y pequeños cristales de cuarzo y feldespatos (Nícoles cruzados X64).

Al observar las grietas y su relleno se puede decir que en el contacto arcilla-agua aparecen fragmentos de caliza y otros de naturaleza no carbonatada dispersos en la pasta, mientras que en la zona opuesta, los carbonatos rellenan grietas y no se identifican bolos de caliza. Se insinúa un proceso de disolución desde la zona de contacto arcilla-agua hasta el lado opuesto.

La muestra de Pantoja es de naturaleza silicatada, mayoritariamente de textura arcillosa con cristales de cuarzo y escasos feldespatos. En algunos puntos se detectan clastos de conglomerados ricos en cristales silicatados (feldespatos angulosos y cuarzo redondeados) (Figuras 4.51 – 4.53).

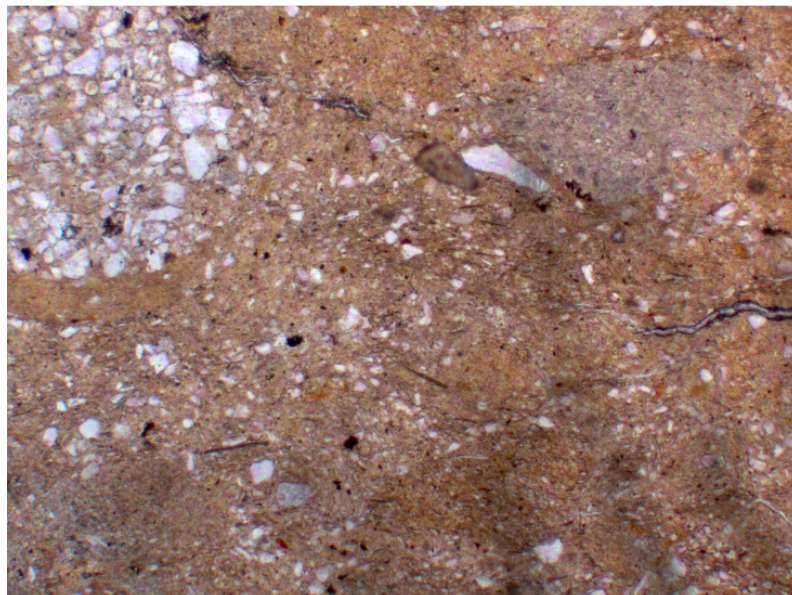


Figura 4.51: Fotografía de la arcilla de Pantoja: detalle de la preparación con clastos de angulosos silicatados (X64).

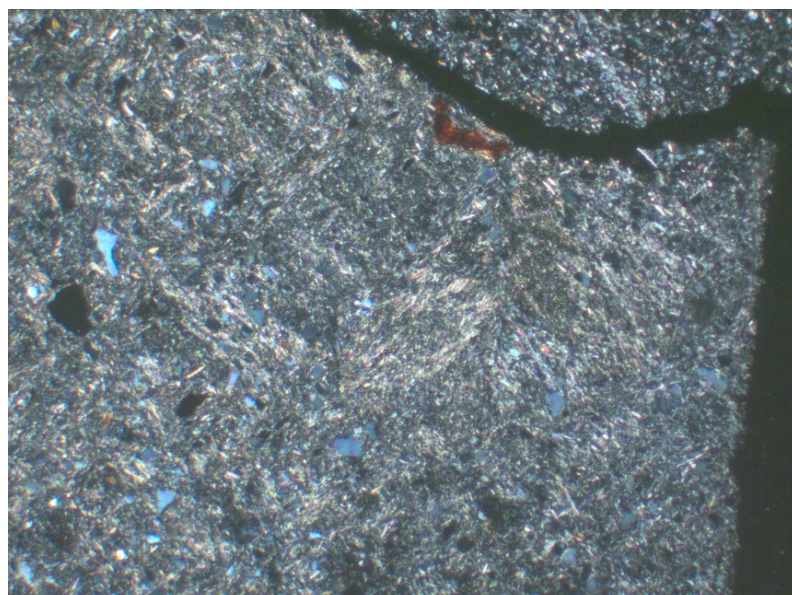


Figura 4.52: Fotografía de la arcilla de Pantoja: detalle de la estructura de la preparación con minerales de arcilla dispuestos en situación fibrosa con oclusiones de pequeños cristales de feldespatos angulosos (Nícoles cruzados X64).

Realizando un barrido desde la zona en contacto con el lixiviado hasta la zona en contacto con el agua se puede vislumbrar una insignificante aparición de carbonatos en la pasta cerámica.

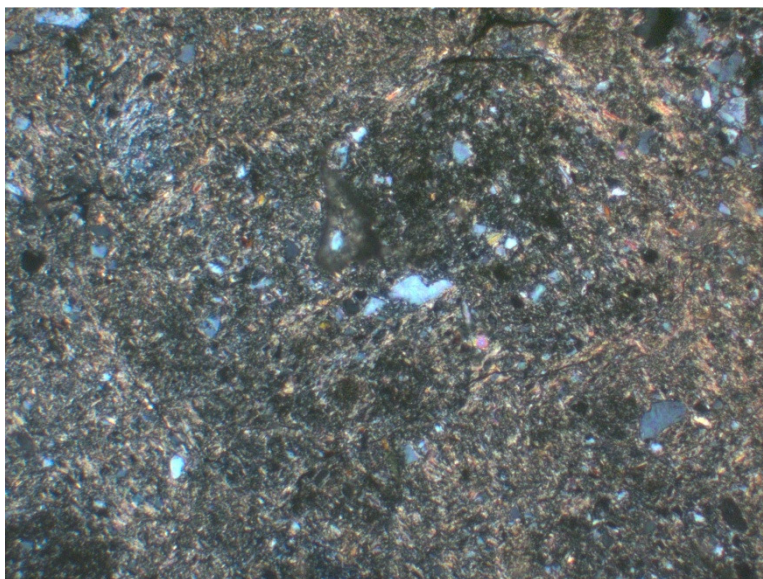


Figura 4.53: Fotografía de la arcilla de Pantoja: detalle de los carbonatos dispersos en la pasta junto a los minerales de la arcilla y coexistiendo con pequeños cristales de cuarzo y feldespatos (Nícoles cruzados X64).

Por último, la arcilla de El Papiol, es una arcilla con carbonatos, algunos cristalinos, otros masivos, en la que se reconocen cristales de cuarzo redondeados a angulosos y cristales de feldespatos (Figuras 4.54 – 4.55).

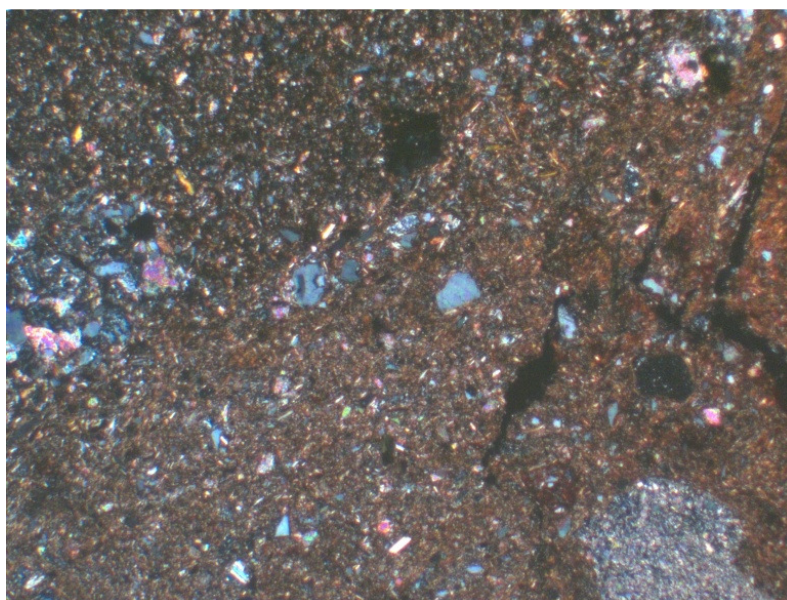


Figura 4.54: Fotografía de la arcilla de El Papiol: detalle de la preparación arcillosa con abundantes cristales de feldespato calcosódico con extinción ondulante, fragmentos de caliza y cristales de calcita, junto a acúmulos de óxidos de hierro y huecos (Nícoles cruzados X64).

En la zona correspondiente al contacto con agua los carbonatos han disminuido, incrementándose el porcentaje de óxidos de hierro y apareciendo argilanes. Se mantiene

la proporción y el tamaño de minerales silicatados (cuarzo y feldespatos) (Figuras 4.28 – 4.55).

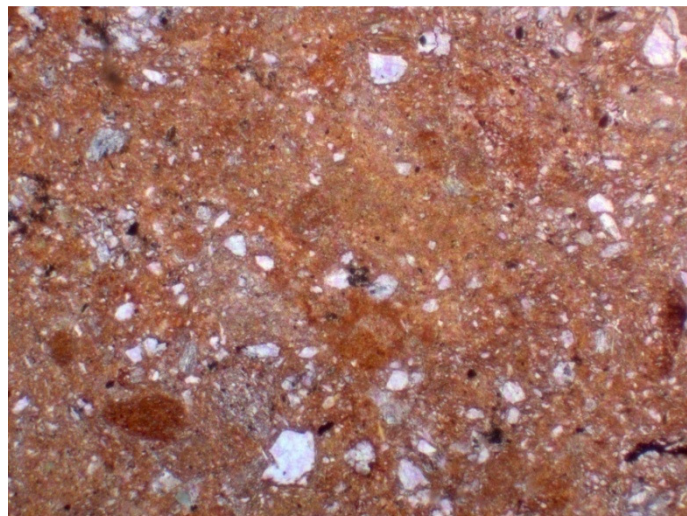


Figura 4.55: Fotografía de la arcilla de El Papiol: detalle de la preparación con abundantes óxidos de hierro y argilanes en la zona A (X64).

Para finalizar el estudio mineralógico se realizó un barrido de las muestras con presencia de carbonatos (Bailén, Carboneros, Pantoja y El Papiol) para contabilizar el número de cristales de calcita y dolomita presentes en las muestras. Este recuento de granos de carbonatos se efectuó por duplicado en los cortes transversales de las láminas delgadas que corresponden con la zona L, zona A y zona intermedia de cada una de las muestras. En la Figura 4.56, se representan los valores medios y el error para los perfiles de contenido en carbonatos obtenidos para Bailén, Carboneros, Pantoja y El Papiol. Como se puede apreciar, los datos de dichos perfiles son coherentes con los relativos de DRX y perfiles de Ca^{2+} obtenidos por Microscopía Electrónica. La muestra con mayor cantidad de carbonatos resultó ser Bailén, seguida de El Papiol, Carboneros y Pantoja. Se aprecia una mayor concentración de carbonatos en el contacto arcilla-lixiviado respecto la zona A en Bailén y El Papiol. Sin embargo, este gradiente prácticamente no es detectado en las otras dos arcillas.

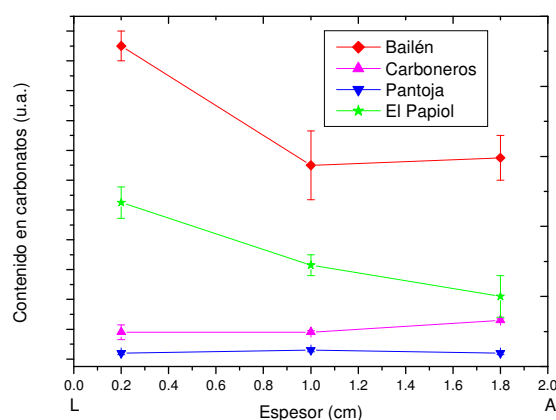


Figura 4.56: Recuento de los cristales de carbonatos en tres cortes transversales de las láminas delgadas de Bailén, Carboneros, Pantoja y El Papiol.

4.3.1.2. Caracterización de la fase acuosa y control del experimento.

Tanto en el tanque del agua como en el tanque del lixiviado, al finalizar el experimento se tomó la medida de pH (Tabla 4.14) y se observó que el valor aumentaba en el extremo por el que circulaba el lixiviado (L), aproximándose a 9. Este fenómeno se puede relacionar con la disolución de los carbonatos y el aumento de la alcalinidad (Bradbury y Baeyens, 2003).

Tabla 4.14: Variaciones de pH. **pH A₀**: pH del tanque de agua después de la etapa de estabilización. **pH A**: pH del tanque de agua después de la etapa de difusión. **pH L**: pH del tanque de lixiviado después de la etapa de difusión

Arcilla	pH A ₀	pH A	pH L
Ariño	6,29	6,56	8,74
Bailén	7,29	7,79	9,01
Carboneros	7,25	7,85	8,87
Pantoja	6,79	8,02	9,07
Papiol	6,92	7,79	9,14

Al representar la variación de la conductividad registrada en continuo frente al tiempo, se aprecia un aumento de los valores de la conductividad, poco después del momento en el que se pone en contacto la arcilla y el lixiviado (segunda etapa del experimento) (Figura 4.57). La llegada del frente salino depende del tipo de arcilla, siendo más evidente en las arcillas de Pantoja y Bailén que en las otras tres restantes. Estas arcillas contienen, inicialmente, una mayor proporción de sales solubles (SO_4^{2-} y Cl^-) (Tabla 4.2).

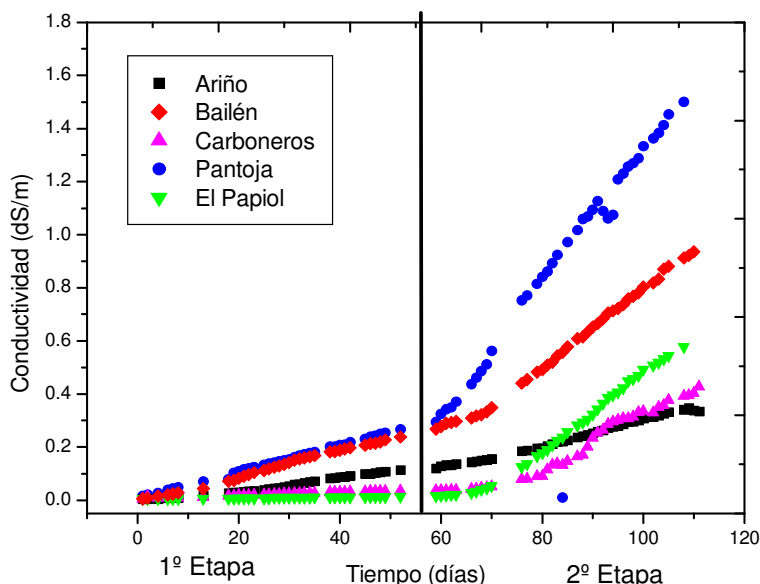


Figura 4.57: Representación de la conductividad en función del tiempo para las distintas arcillas en el ensayo de larga duración.

4.3.2. Ensayos a microescala de corta duración.

4.3.2.1. Caracterización de la fase sólida.

4.3.2.1.1. Humedad.

Al igual que en el ensayo de difusión de larga duración, la humedad de las muestras después del experimento de difusión fue superior a la humedad óptima de las arcillas, aunque con valores más cercanos a los de saturación en la densidad inicial. (Tabla 4.11).

Tabla 4.15: Humedad real después del experimento de difusión de corta duración, humedad óptima.

Arcilla	Humedad Real (%)	Humedad óptima (%)
Ariño	15,85	14,05
Bailén	14,95	13,00
Carboneros	12,56	13,10
Pantoja	15,77	14,15
El Papiol	10,73	9,62

4.3.2.1.2. Mineralogía.

No existieron grandes variaciones mineralógicas tras el ensayo de difusión de corta duración. Se detectó una pequeña precipitación de carbonatos en las arcillas de Bailén y El Papiol en el contacto del lixiviado pero esta modificación fue de menor magnitud que la notada en el ensayo de larga duración (Tabla 4.16).

Al igual que en el ensayo de larga duración, a los valores de DRX de la arcilla después del experimento se le han restado los valores de DRX de la arcilla original, obteniéndose de este modo la curva de “diferencia”. En este caso, no existieron variaciones importantes en los picos de calcita y dolomita, lo que confirma que la precipitación/disolución de los carbonatos no es tan importante como en el caso de los ensayos de laboratorio de larga duración. Se produjo una alteración en la dolomita desordenada de Bailén (el pico de 2,89Å de la dolomita es parcialmente trasladado a 2,30Å), lo que indica una reducción de calcio en dicha dolomita, hecho coherente con la pequeña precipitación de calcita detectada por DRX (Figura 4.58 y 4.59).

Tabla 4.16: Composición mineralógica semicuantitativa obtenida por DRX en polvo de las muestras arcillosas originales y las arcillas en contacto con los extremos del experimento de difusión de corta escala de tiempo.

Muestra	F	Q	Fn	Fk	Ca	Do	Otros
(% Peso)							
Ariño_L	79	19	1	1	0	0	Si: <1
Ariño_A	75	21	2	1	0	0	Si: 1
Ariño	78	20	1	1	0	0	Si: <1
Bailén_L	45	34	<1	1	14	5	P: 1
Bailén_A	51	28	1	1	13	5	P: 1
Bailén	52	30	<1	1	11	5	P: 1
Carboneros_L	67	22	<1	1	<1	8	H: 2
Carboneros_A	68	22	<1	1	<1	7	H: 2
Carboneros	62	23	<1	1	<1	12	H: 2
Pantoja_L	76	18	4	1	1	<1	Si: <1
Pantoja_A	81	15	3	1	<1	<1	Si: <1
Pantoja	70	22	5	3	<1	<1	Si: <1
El Papiol_L	65	23	1	1	6	2	H: 2
El Papiol_A	56	31	1	1	7	2	H: 2
El Papiol	57	29	2	2	6	2	H: 2

F: Filosilicatos; **Q:** cuarzo; **Fn:** Feldespato Sódico; **Fk:** Feldespato Potásio;
Ca: Calcita; **Do:** Dolomita; **S:** Siderita; **H:** Hematites y **P:** Pirita.
L: Muestra en contacto con el lixiviado sintético; **A:** Muestra en contacto con el agua

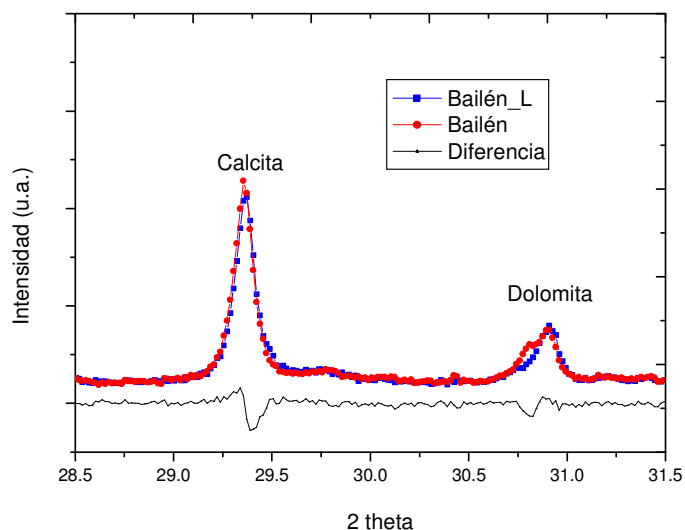


Figura 4.58: Difractograma en detalle de los picos característicos de los carbonatos de Bailén después del ensayo de corta duración. Precipitación de calcita y disolución de dolomita.
Bailén_L: Muestra en contacto con el lixiviado; **Bailén:** Muestra original

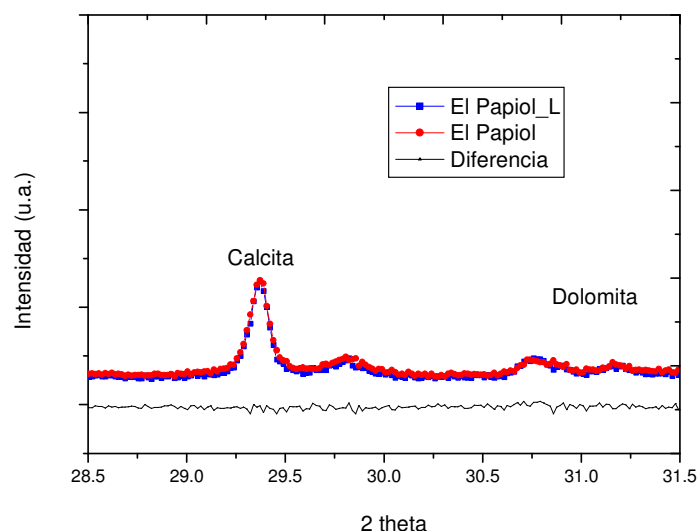


Figura 4.59: Difractograma en detalle de los picos característicos de los carbonatos de El Papiol después del ensayo de corta duración. Precipitación de calcita y disolución de dolomita.

El Papiol_L: Muestra en contacto con el lixiviado; **El Papiol:** Muestra original

4.3.2.1.3. Superficie específica.

Los valores de superficie específica BET después del ensayo de corta duración, no reflejaron grandes cambios en el parámetro estudiado (Tabla 4.17). Se confirmó que no existieron variaciones importantes en las propiedades físicas de las muestras. Solo en el caso de Bailén y Carboneros se apreció una pequeña variación de este parámetro en la zona L.

Tabla 4.17: Superficie Específica BET de las muestras ensayadas (muestra original y después del experimento de difusión) (m^2/g).

Muestra	Sup. Específica
Ariño_L	20
Ariño_A	20
Ariño	20
Bailén_L	25
Bailén_A	30
Bailén	29
Carboneros_L	31
Carboneros_A	36
Carboneros	38
Pantoja_L	43
Pantoja_A	43
Pantoja	42
Papiol_L	22
Papiol_A	20
Papiol	19

4.3.2.1.4. Extracción y determinación del agua de poro y cationes de cambio de la arcilla.

Agua de poro.

Se detectó un aumento de los valores de pH del extracto acuoso para las arcillas ensayados, excepto en Ariño (Figura 4.60). Los valores de pH fueron similares a los del experimento de larga duración. Es importante indicar, que estos valores pueden ser superiores a los esperados en el agua de poro, ya que provienen de un extracto acuoso.

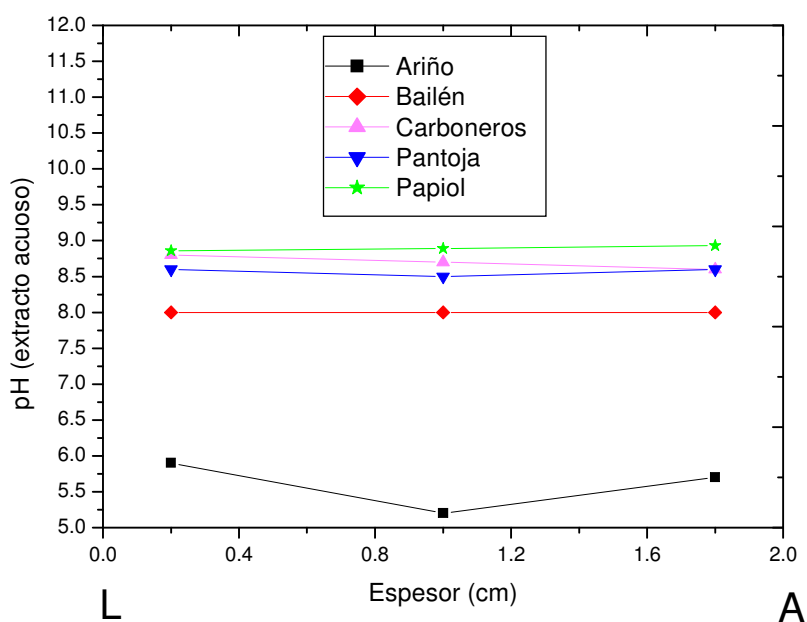


Figura 4.60: Valores de pH del extracto acuoso de las arcillas ensayadas después del ensayo a escala de laboratorio de corta duración

En cuanto a la composición y concentración de las sales en el agua de poro, se aprecia una mayor concentración de NH_4^+ , Na^+ y Cl^- en el área cercana al lixiviado que en el área de contacto del agua (Figuras 4.61 – 4.63). Este perfil no se observa en el caso de K^+ (Figura 4.64), ya que es un catión que proviene únicamente de la disolución de minerales poco solubles como la illita y el feldespato potásico. Por último, los valores de Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} (Figura 4.65) son más altos de lo esperado (ya que son sales que no forman parte de la composición inicial del lixiviado sintético). Este hecho es debido a que en la extracción se produce la disolución de carbonatos y yeso.

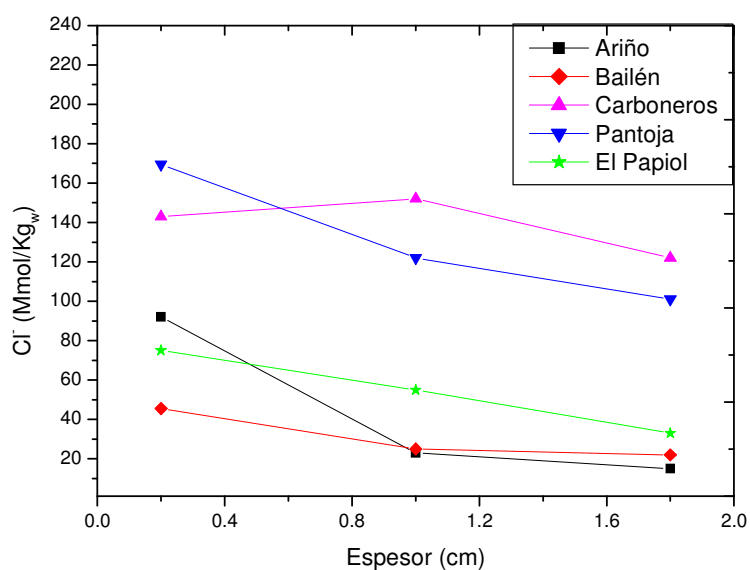


Figura 4.61: Concentración de Cl^- soluble en el agua de poro después del ensayo de difusión (mmol/Kg_w)

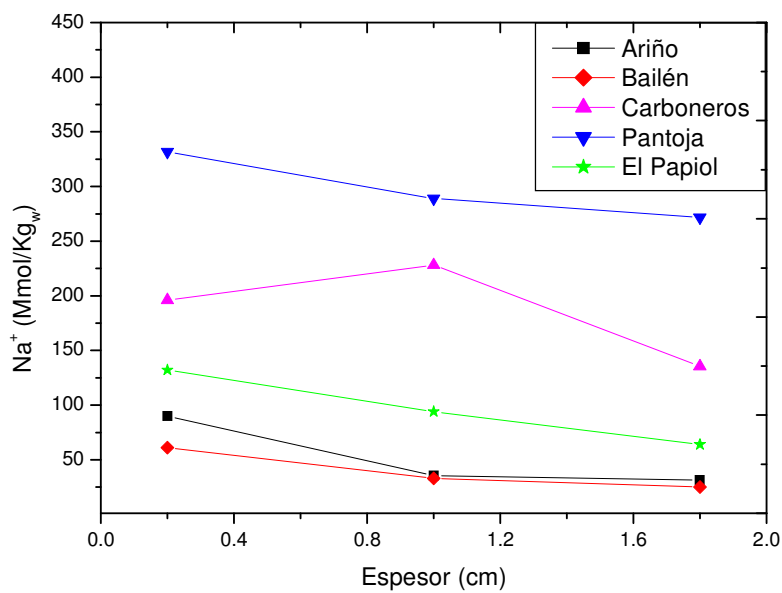


Figura 4.62: Concentración de Na^+ soluble en el agua de poro después del ensayo de difusión (mmol/Kg_w)

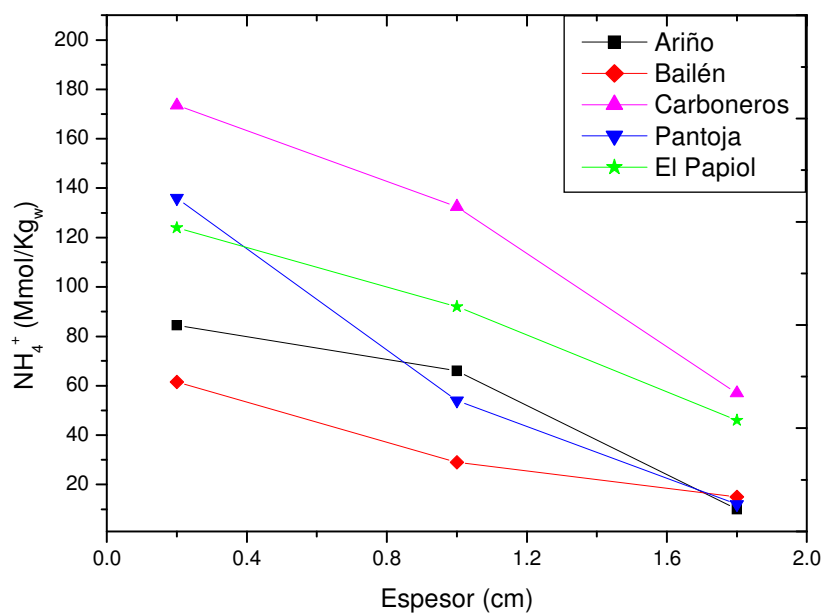


Figura 4.63: Concentración de NH_4^+ soluble en el agua de poro después del ensayo de difusión (mmol/Kg_w)

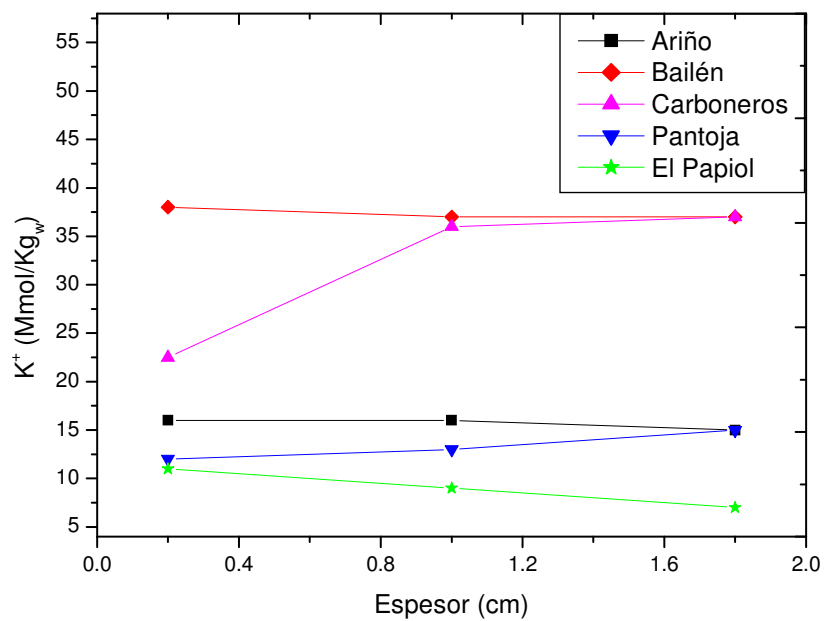


Figura 4.64: Concentración de K^+ soluble en el agua de poro después del ensayo de difusión (mmol/Kg_w)

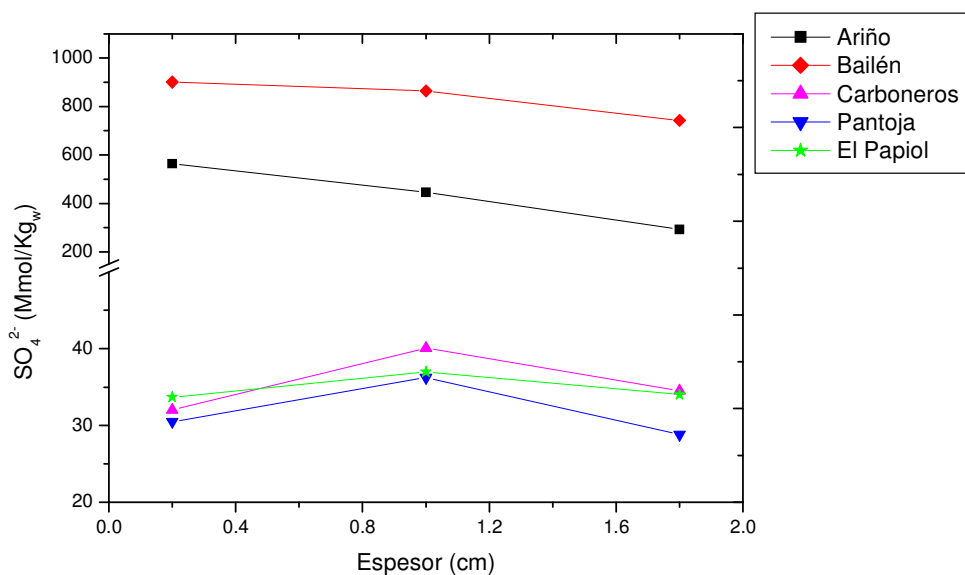


Figura 4.65: Concentración de SO_4^{2-} soluble en el agua de poro después del ensayo de difusión (mmol/Kg_w)

Cationes intercambiables y CIC de la arcilla.

En todas las arcillas se observa un gradiente de los valores de XNa y XNH_4 desde la zona L hasta la zona A, que se caracteriza por mayor concentración en el contacto del lixiviado que en el extremo opuesto. Sin embargo, gradientes opuestos son detectados para los valores de X_2Ca , X_2Mg y XK , hecho relacionado con el intercambio de Ca^{2+} (principalmente), Mg^{2+} y K^+ del complejo de cambio por Na^+ y NH_4^+ del lixiviado (Figuras 4.66 – 4.70).

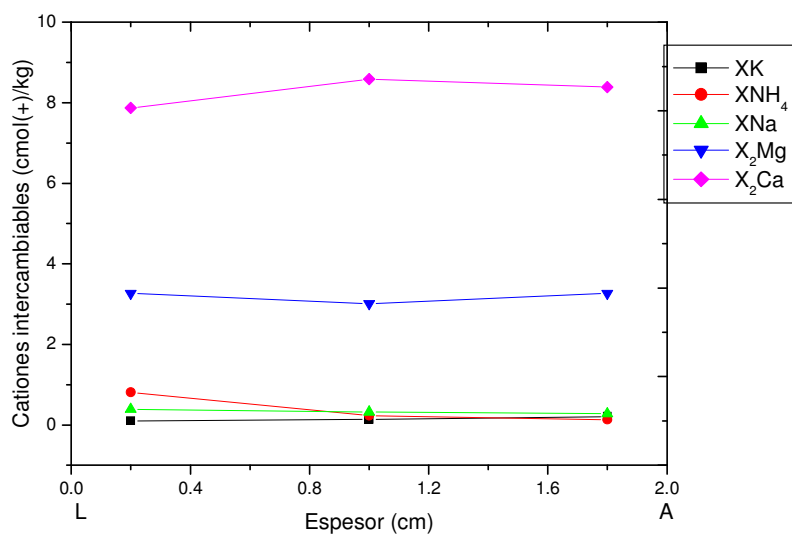


Figura 4.66: Distribución de cationes intercambiables de la arcilla de Ariño después del experimento de difusión de corta duración ($\text{cmol}(+)/\text{Kg}$)

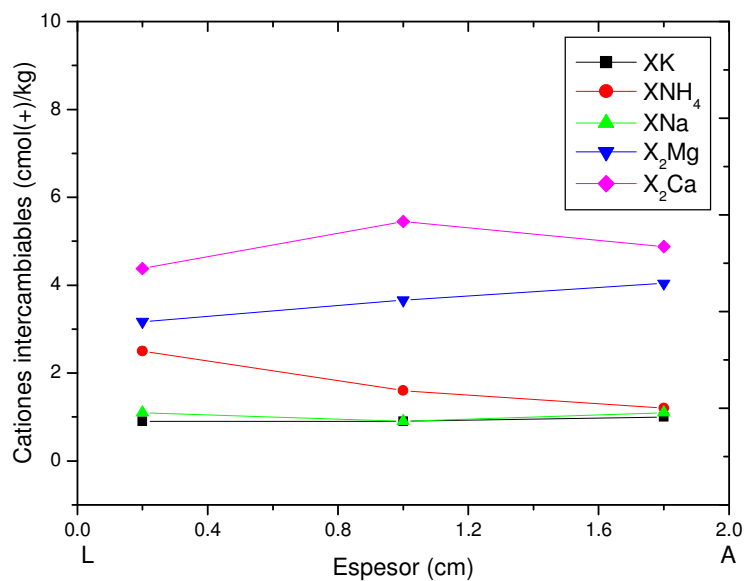


Figura 4.67: Distribución de cationes intercambiables de la arcilla de Bailén después del experimento de difusión de corta duración (cmol(+)/Kg)

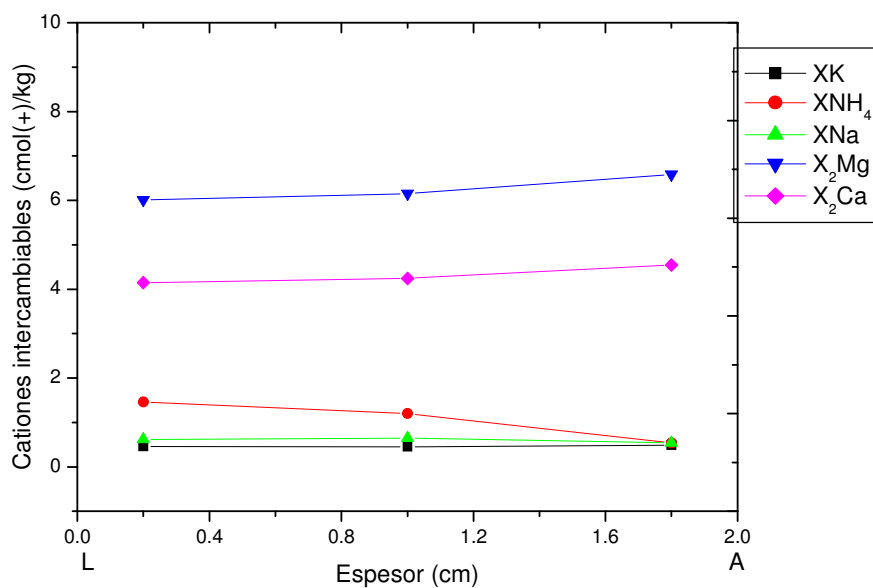


Figura 4.68: Distribución de cationes intercambiables de la arcilla de Carboneros después del experimento de difusión de corta duración (cmol(+)/Kg)

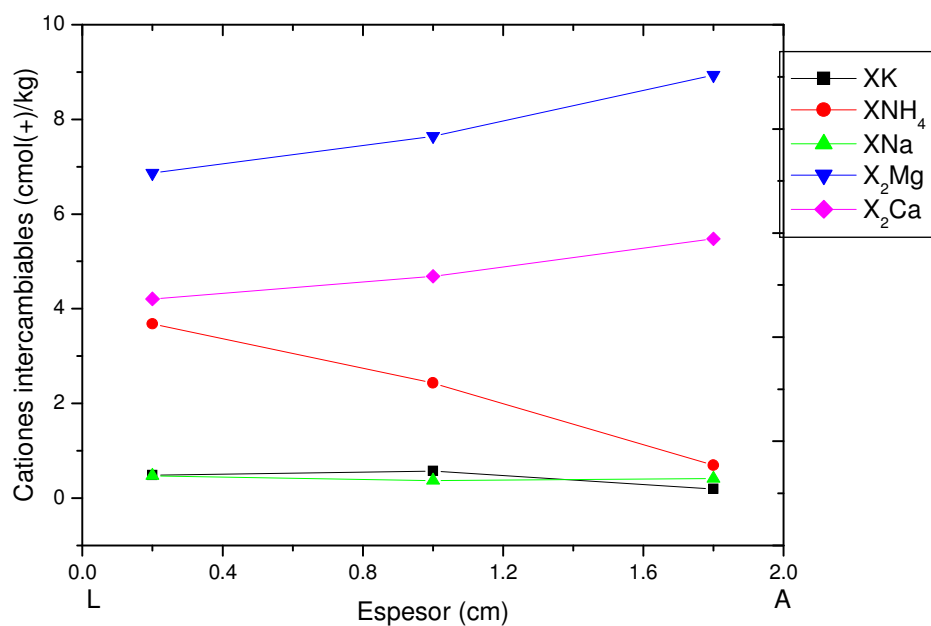


Figura 4.69: Distribución de cationes intercambiables de la arcilla de Pantoja después del experimento de difusión de corta duración (cmol(+)/Kg)

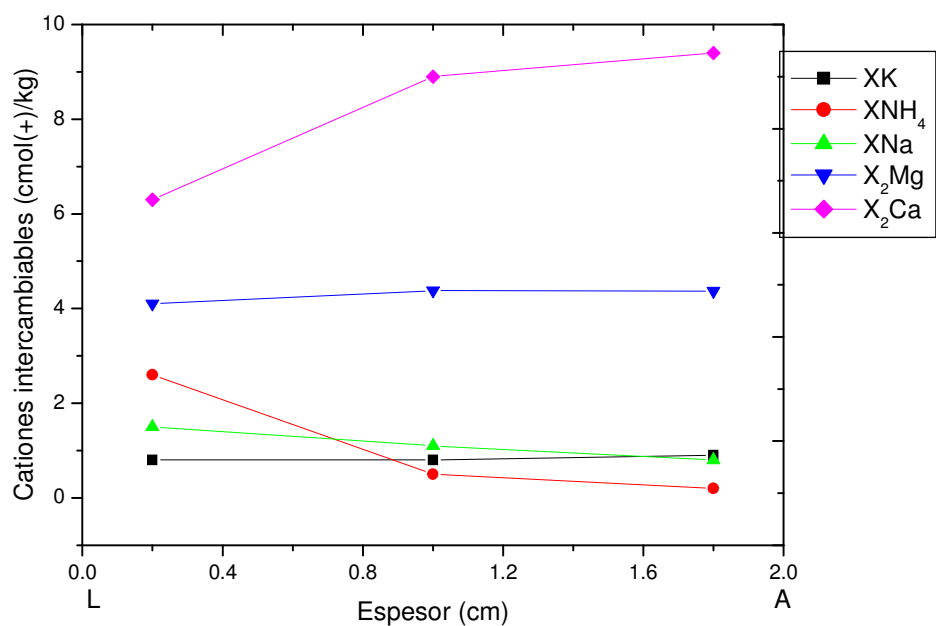


Figura 4.70: Distribución de cationes intercambiables de la arcilla de El Papiol después del experimento de difusión de corta duración (cmol(+)/Kg)

Al comparar las gráficas de cationes intercambiables del experimento de larga duración (Figuras 4.25 – 4.29) con las del experimento de corta duración (Figura 4.66 – 4.70), se observa que en el primer caso, se ha producido una saturación del complejo de cambio con Na^+ y NH_4^+ y la salida de Ca^{2+} y Mg^{2+} del mismo. Sin embargo, en el

experimento de corta duración, dicha saturación no tiene lugar debido a la corta duración del experimento.

4.3.2.1.5. Densidad de las pastillas de arcilla.

Determinación de la densidad de un suelo inalterado mediante mercurio.

Las densidades obtenidas en el laboratorio mediante la técnica del mercurio, muestran una mayor densidad en la sección 3 (sección en contacto con el lixiviado sintético) que en la primera sección (sección en contacto con agua) para las dos arcillas ensayadas (Bailén y El Papiol) (Tabla 4.18). La densidad seca (γ_d) de la muestra se puede calcular mediante la relación existente entre la densidad húmeda (γ') y la humedad del suelo (w) (4.1.):

$$\gamma_d = \frac{\gamma'}{1 + w} \quad (4.1)$$

Tabla 4.18: Densidad húmeda y densidad seca de las secciones de las arcillas ensayadas

Arcilla	Densidad húmeda (g/cm ³)	Densidad seca (g/cm ³)	Humedad (%)
Bailén sección 1	1,8	1,46	22,8
Bailén sección 2	1,82	1,52	19,7
Bailén sección 3	1,84	1,54	19,3
Bailén total	2,10	1,79	20,6
El Papiol sección 1	1,81	1,56	15,7
El Papiol sección 2	1,88	1,64	14,3
El Papiol sección 3	1,94	1,72	12,7
El Papiol total	2,16	1,89	14,2

La variación de densidades es más notable para el caso de la arcilla de El Papiol, hecho que concuerda con su contenido en esmectita, que también es superior (Tabla 4.1). Al comparar los valores obtenidos de densidad con la técnica del mercurio y con los valores de densidad totales de las arcillas calculados por la aplicación de la fórmula que vincula la densidad (γ) con el peso (M) y el volumen (V) de la pastilla (4.2), se notan grandes diferencias en dicho parámetro (Tabla 4.18) debido al error cometido con la metodología utilizada.

$$\gamma = \frac{M}{V} \quad (4.2)$$

En cuanto al índice de vacíos (e) y la porosidad del suelo (n) se aprecia la misma variación anteriormente citada en las secciones para la densidad de la arcilla. Un mayor índice de vacíos y porosidad en la primera sección que en la última sección (Tabla 4.19). El cálculo de estos dos parámetros mecánicos se ha hecho mediante las siguientes ecuaciones de mecánica de suelos (4.3):

$$\gamma_d = \frac{G_s}{1 + e} \rho_w \quad (4.3)$$

Donde: G_{cuarzo} : Gravedad específica de las partículas sólidas ($G_{\text{cuarzo}} = 2.7$)
 ρ_w : Densidad del agua (1 g/cm^3)
 e : Índice de vacíos
 γ_d : Densidad seca

$$n = \frac{e}{1 + e} \quad (4.4)$$

Donde: e : Índice de vacíos
 n : Porosidad

Tabla 4.19: Variaciones del índice de vacíos y la porosidad de las secciones de arcilla después del experimento de difusión.

Arcilla	Índice de vacíos (e)	Porosidad (n)
Bailén sección 1	0,79	0,44
Bailén sección 2	0,74	0,42
Bailén sección 3	0,72	0,38
El Papiol sección 1	0,69	0,40
El Papiol sección 2	0,61	0,37
El Papiol sección 3	0,54	0,35

Determinación de la densidad por una balanza hidrostática.

A la vista de los cálculos mediante la técnica anterior se realizaron de nuevo los experimentos de densidad y en esta ocasión se determinó la densidad de las secciones de arcilla mediante la técnica de la balanza hidrostática. Los resultados obtenidos son más coherentes con los valores de densidad total de las pastillas. Como norma general, se aprecia un aumento de la densidad total al comparar la densidad de la pastilla después de la primera etapa con la de las arcillas al finalizar el experimento, siendo este cambio más notable en la arcilla de Bailén. Estos datos coinciden con los obtenidos mediante la metodología BET, ya que la arcilla que presenta valores más altos en dicho parámetro también tiene mayor variación en la densidad de la arcilla al finalizar el experimento (Bailén). Es decir, se produce una disminución de la porosidad (n) y del índice de vacíos (e) al introducir el lixiviado en el sistema (Tabla 4.20).

Tabla 4.20: Variaciones de la humedad (w), densidad seca, índice de vacíos (e) y la porosidad (n) de las secciones de arcilla después del experimento de difusión para la primera y segunda etapa.

1 Etapa	w (%)	Densidad seca (g/cm ³)	e	n
Bailén 1	22,5	1,6	0,69	0,41
Bailén 2	22,2	1,8	0,47	0,31
Bailén 3	21,8	1,9	0,44	0,30
Bailén 4	21,9	1,9	0,42	0,29
Bailén 5	22,3	1,8	0,51	0,34
Bailén	22,5	1,7	0,58	0,37
El Papiol 1	15,5	2,0	0,35	0,26
El Papiol 2	17,0	1,9	0,42	0,29
El Papiol 3	17,0	1,9	0,42	0,30
El Papiol 4	16,1	2,2	0,22	0,19
El Papiol 5	15,16	1,9	0,42	0,30
El Papiol	17,4	1,9	0,42	0,29
2 Etapa	w (%)	Densidad seca (g/cm ³)	e	n
Bailén 1	22,8	1,9	0,38	0,27
Bailén 2	22,0	2,1	0,27	0,21
Bailén 3	21,9	1,9	0,40	0,29
Bailén 4	21,8	1,9	0,36	0,26
Bailén 5	22,2	2,1	0,26	0,21
Bailén	22,3	1,90	0,42	0,29
El Papiol 1	16,0	2,1	0,29	0,22
El Papiol 2	15,9	2,0	0,35	0,26
El Papiol 3	15,8	1,9	0,42	0,30
El Papiol 4	15,8	2,0	0,35	0,26
El Papiol 5	15,8	2,1	0,29	0,22
El Papiol	16,6	2,0	0,35	0,26

4.3.2.2. Caracterización de la fase acuosa y control del experimento

Analizando los resultados obtenidos de CE se aprecia que la llegada del frente salino se ve retrasada en las arcillas con esmectita (Bailén y El Papiol). Esto se puede observar al representar la variación de la conductividad registrada en continuo frente al tiempo. En el caso de Pantoja (la arcilla que contiene inicialmente la concentración más alta de sales solubles), se detectó un aumento de los valores de la conductividad, poco después del momento en el que se puso en contacto la arcilla y el lixiviado (segunda etapa del experimento). Por último, las arcillas con valores de concentración de sales intermedios (Ariño y Carboneros) mostraron también valores intermedios de CE al finalizar el experimento (Figura 4.71).

Se puede afirmar que existe una relación entre la llegada del frente salino y el contenido en esmectita, ya que en las muestras con arcillas expansibles (Bailén y El

Papiol) se produce un retraso en la llegada del frente salino al compararlo con las arcillas sin esmectita (Pantoja, Ariño y Carboneros). Por otro lado, se constata que existe una relación con la concentración en sales solubles del agua de poro y los valores de CE registrados. Los valores más altos se registran en las arcillas con alto contenido en sales inicialmente (Pantoja) hecho demostrado también en el experimento de larga duración) (Figura 4.71).

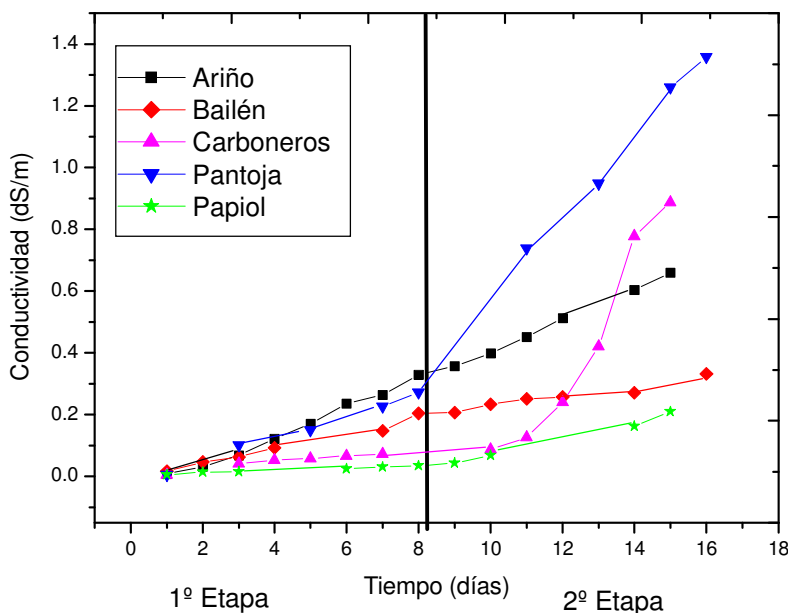


Figura 4.71: Representación de la conductividad en función del tiempo para las distintas arcillas en el ensayo de corta duración.

Otra medida de control llevada a cabo fue la recogida de un mililitro diario del tanque de agua destilada para analizar la evolución del Cl^- y SO_4^{2-} . Las arcillas con bajos contenidos iniciales de sulfatos en el agua de poro presentaron valores inferiores a 112 ppm al finalizar el experimento (Carboneros y El Papiol), por el contrario, el resto de arcillas (Ariño, Bailén y Pantoja) presentaron valores entre 165 y 370 ppm. El SO_4^{2-} es un anión que proviene únicamente del lavado de la arcilla. Por esa razón, los valores más altos en dicho anión los presentó la arcilla con los contenidos más altos en SO_4^{2-} inicialmente (Pantoja) y los valores más bajos, la arcilla con la menor concentración del mismo inicialmente (El Papiol) (Figuras 4.72 – 4.76). En el caso del Cl^- , en la mayoría de las arcillas se aprecia un cambio en la pendiente de la curva de cloruros pasados 1 ó 2 días de la puesta en funcionamiento de la segunda etapa. Esto no sucedió para la arcilla de Bailén donde la pendiente de la curva de cloruro se mantuvo durante todo el experimento (Figura 4.73). Los valores más bajos de este parámetro se aprecian en El Papiol y Bailén (valores inferiores a 44 ppm), lo que demuestra nuevamente, que el contenido en esmectita tiene una relación directa con el retraso de la llegada del frente salino.

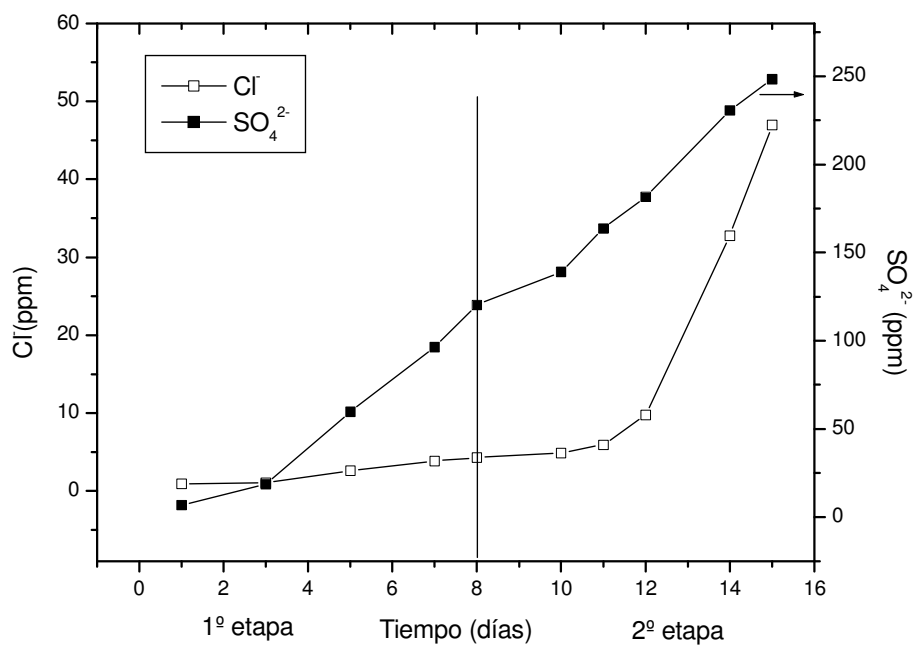


Figura 4.72: Aniones del tanque de agua para la arcilla de Ariño

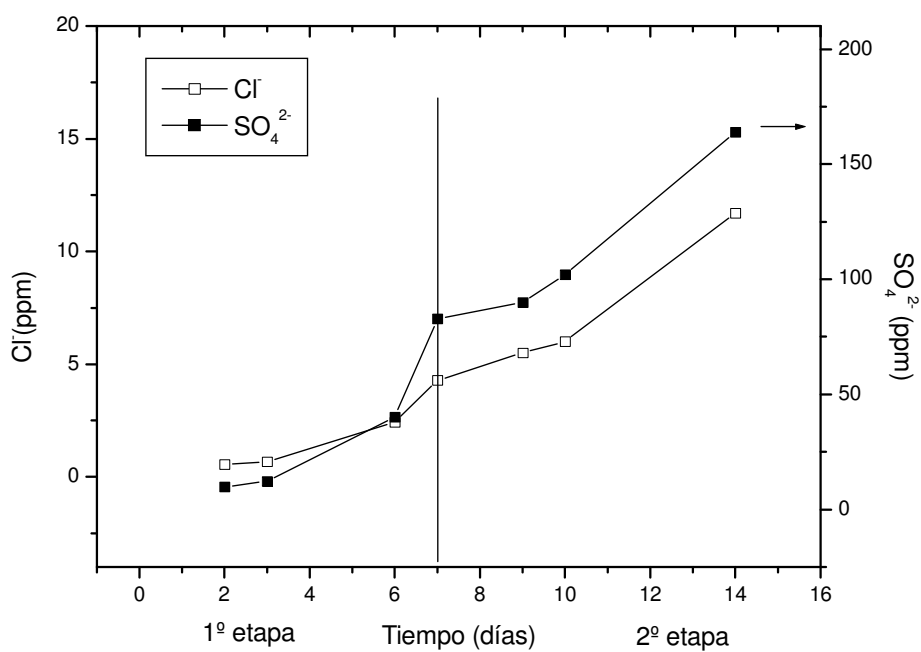


Figura 4.73: Aniones del tanque de agua para la arcilla de Bailén

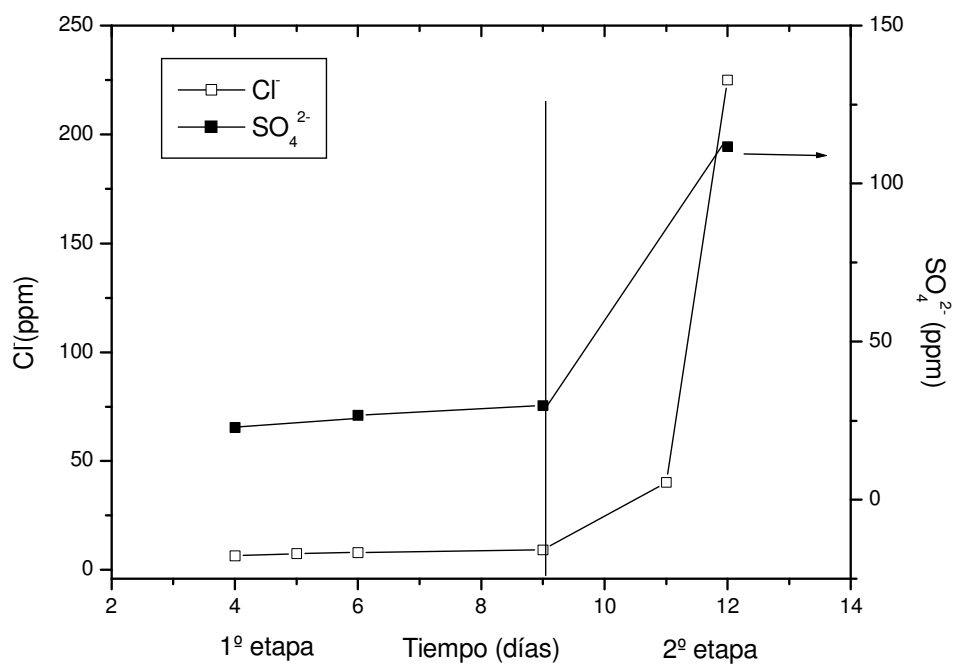


Figura 4.74: Aniones del tanque de agua para la arcilla de Carboneros

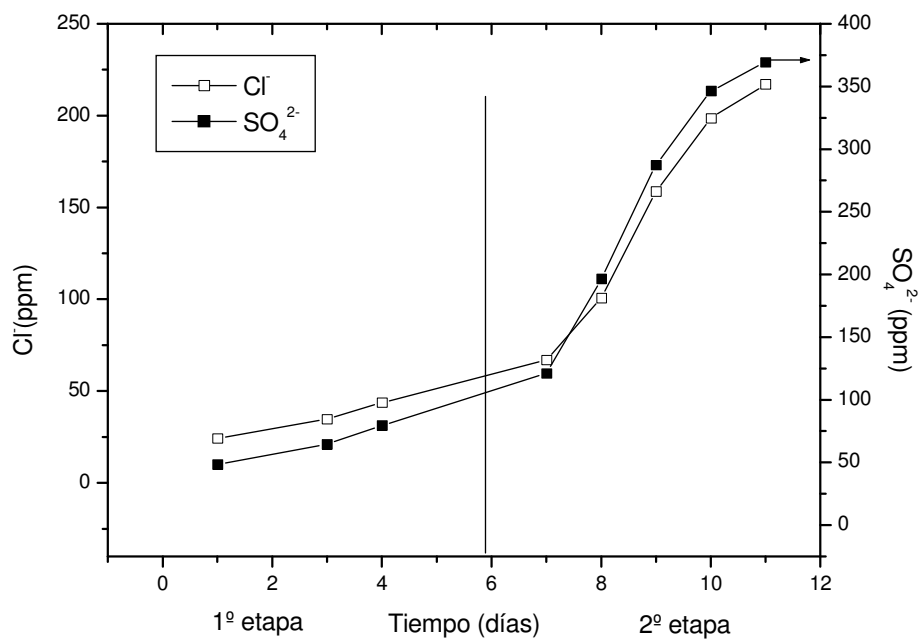
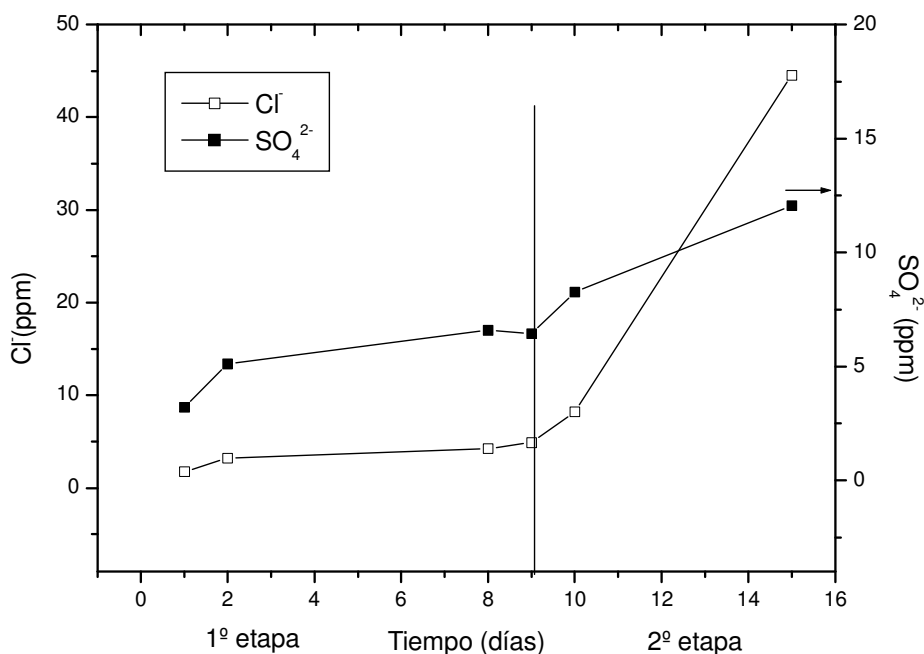


Figura 4.75: Aniones del tanque de agua para la arcilla de Pantoja



4.76: Aniones del tanque de agua para la arcilla de El Papiol

4.4. Ensayo de validación con la arcilla de Bailén.

La finalidad de este ensayo ha sido doble. Por un lado, paliar algunos problemas experimentales sufridos en los ensayos anteriores como la rotura de capilares de la bomba peristáltica y la posterior pérdida de la muestra del tanque de lixiviado. Por otro se ha dotado al sistema de mayor rigidez al utilizarse filtros porosos de acero que no permiten la deformación de la pastilla de arcilla. Junto a ello se han validado los modelos numéricos de los ensayos de difusión a microescala para la arcilla de Bailén, ya que los ensayos a 4 años han producido la ausencia de gradientes netos en cuanto a frentes de difusión con franjas de alteración mineralógica muy heterogéneas. Por esto se ha decidido utilizar el lixiviado ácido con la intención de producir inicialmente un frente de disolución en la arcilla carbonatada.

4.4.1. Caracterización de la fase sólida.

Durante el desmantelamiento de la probeta se dividió a la pastilla en 6 secciones numeradas de la 1 a la 6, donde la B_1 corresponde con el contacto acilla-lixiviado. El espesor de las submuestras es de 1 cm para la primera muestra y 2 cm de espesor para el resto de submuestras. La más superficial se utilizó para realizar una caracterización mineralógica detallada, mientras que el resto se emplearon para una caracterización química y mineralógica de las mismas (Figura 4.77).

Contacto arcilla-lixiviado

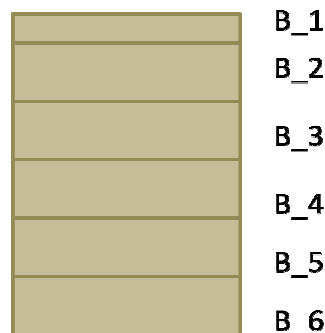


Figura 4.77: Muestreo de la arcilla de Bailén después del ensayo de validación.

4.4.1.1. Humedad.

La humedad de las muestras después del ensayo de validación fueron similares a la inicial (20%) y bastante homogéneas a lo largo del perfil con lo que el objetivo de trabajar en un sistema evitando los cambios de volumen. No obstante, la humedad en la parte alta es ligeramente superior (Tabla 4.21).

Tabla 4.21: Humedad real después del experimento de difusión de corta duración, humedad óptima e índice de saturación de las arcillas después del experimento de difusión

Arcilla	Humedad Real (%)
B_1	22,48
B_2	22,24
B_3	21,76
B_4	21,90
B_5	22,32
B_6	22,39

4.4.1.2. Mineralogía.

En la Tabla 4.22 se presenta la mineralogía de las muestras de Bailén después del ensayo de validación. Se comprueba que existen pequeñas variaciones en los carbonatos, disolviéndose la dolomita y precipitando la calcita.

La Figura 4.78 ilustra los picos de calcita y dolomita de los difractogramas de polvo de las muestras B_1 (contacto con el lixiviado), B_3 (5 cm de profundidad) y B_6 (11 cm de profundidad). Se evidencia claramente que después del ensayo de validación, aumenta el contenido en calcita y disminuye el de dolomita.

Tabla 4.22: Composición mineralógica semicuantitativa obtenida por DRX en polvo de la muestra arcillosa original de Bailén y de las muestras después del experimento de validación.

Muestra	F	Q	Fn	Fk	Ca	Do	Otros
(% Peso)							
B_1	49	32	<1	<1	13	5	P:1
B_2	49	32	2	<1	13	3	P: 1
B_3	48	32	1	1	14	3	P:1
B_4	49	33	1	1	13	2	P:1
B_5	41	35	1	1	17	4	P:1
B_6	49	31	2	1	14	2	P: 1
Bailén	51	30	1	1	11	5	P: 1

F: Filosilicatos; *Q*: Cuarzo; *Fn*: Feldespato Sódico; *Fk*: Feldespato Potásico; *Ca*: Calcita; *Do*: Dolomita y *P*: Pirita.

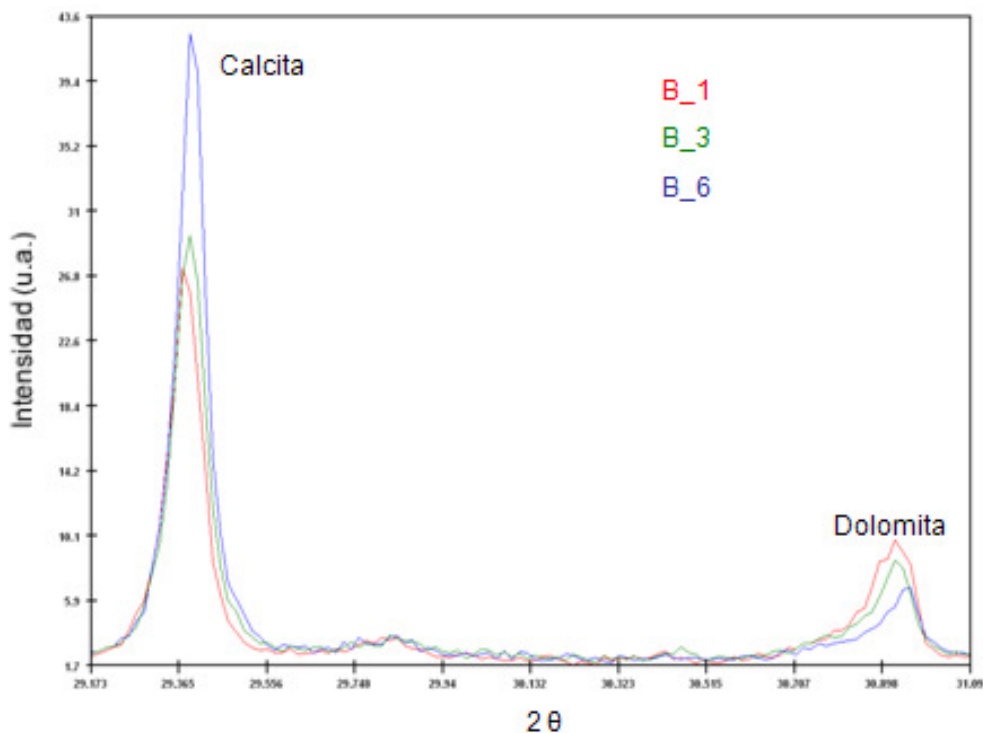


Figura 4.78: Detalle del pico de calcita y dolomita de las muestras de Bailén después del ensayo de validación. B_1: muestra a 1 cm de distancia del lixiviado. B_3: muestra a 6 cm de distancia del lixiviado. B_6: muestra a 11 cm de distancia del lixiviado.

4.4.1.3. Extracción y determinación del agua de poro y cationes de cambio.

4.4.1.3.1. Agua de poro.

Debido a la cantidad de muestra disponible, se extrajo el agua de poro en dos modos: mediante la técnica de squeezing y también, mediante un extracto acuoso con una relación sólido:líquido de 3:50. En las Figura 4.79 y 4.80 se indican los valores de cationes y aniones solubles determinados en los extractos obtenidos mediante

squeezing. Los análisis del extracto acuoso 3:50 se presentan en forma de tabla en los Anexos de esta memoria.

El Cl^- presenta altas concentraciones en el contacto arcilla-lixiviado. Esta concentración se atenúa en profundidad, mostrando un cambio brusco en la pendiente de la curva del anión a los 8 cm de espesor. Por el contrario, el SO_4^{2-} presenta valores más altos en profundidad que en el contacto con el lixiviado, debido a la difusión del anión hacia el tanque del lixiviado y, presumiblemente, a la reducción de los sulfatos por la acción de bacterias sulfato-reductoras que oxidan la materia orgánica durante su metabolismo. La reducción de la concentración de SO_4^{2-} es detectada hasta los 8 cm de profundidad de la pastilla de arcilla de Bailén (la misma profundidad a la que mostraba un cambio de pendiente la curva de Cl^- (Figura 4.79).

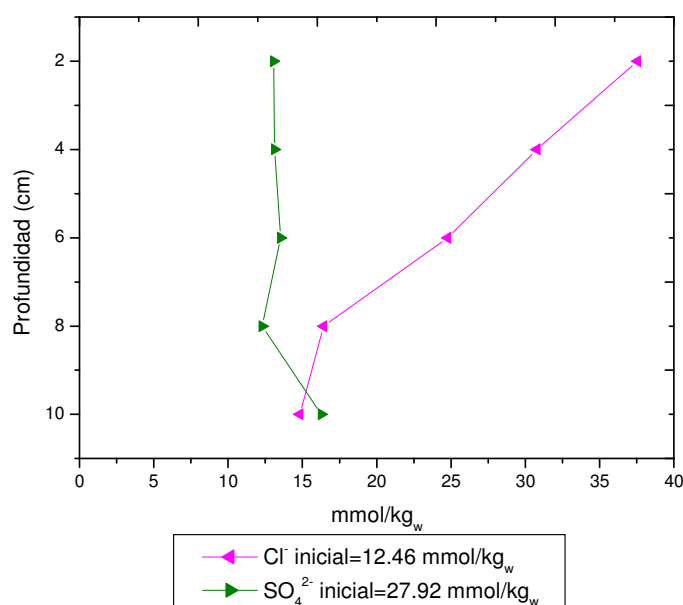


Figura 4.79: Muestreo de la arcilla de Bailén después del ensayo de validación

Respecto a los cationes en el agua de poro (Figura 4.80) se aprecia que el NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ logran valores más altos en el contacto arcilla-lixiviado que en el extremo opuesto. El caso del NH_4^+ y Na^+ es debido a la incorporación de los mismos desde el tanque del lixiviado. Sin embargo, el Ca^{2+} y Mg^{2+} aumentan su concentración en el contacto arcilla-lixiviado debido a la disolución de carbonatos que se produce a pH cercanos a 5 y a la salida de dichos cationes del complejo de cambio. Es muy llamativo el caso del Ca^{2+} . Su concentración en el contacto arcilla-lixiviado llega a valores muy superiores a los de la arcilla antes de comenzar el experimento. Comparando los datos de aniones y cationes se aprecia que la difusión de los solutos se produce principalmente hasta los 6-8 cm. A partir de este espesor las curvas presentan un cambio de pendiente y presentan menor variación.

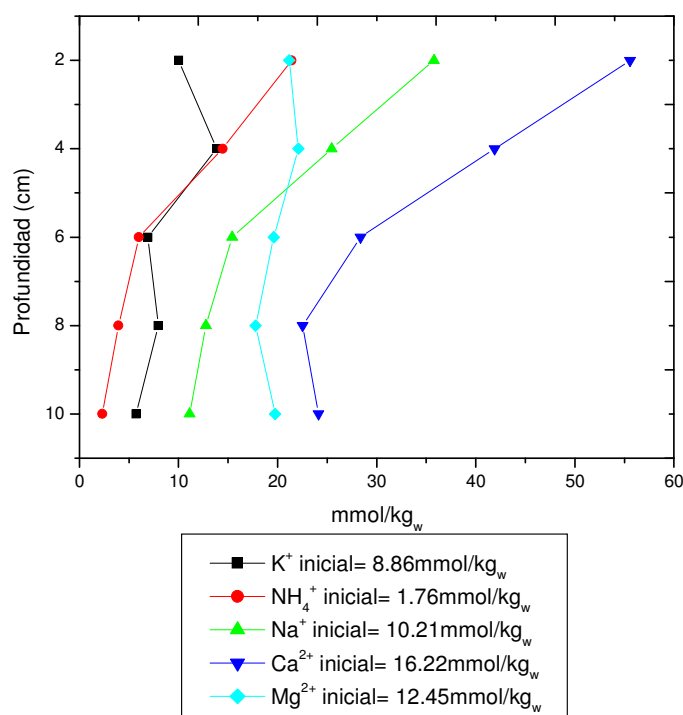


Figura 4.80: Muestreo de la arcilla de Bailén después del ensayo de validación

Se han calculado los índices de saturación de calcita, dolomita y yeso con los datos del agua de poro de las arcillas con el código PHREEQC. Los datos obtenidos muestran que el agua de poro de las submuestras de Bailén está sobresaturada en dolomita y calcita y muy cerca del equilibrio para el caso del yeso (Tabla 4.23). La sobresaturación de los carbonatos está condicionada por la disolución inicial en el contacto del lixiviado ácido. Este hecho provoca la incorporación de Ca^{2+} , Mg^{2+} y CO_3^{2-} en el agua de poro y por tanto, el aumento de pH y la posible precipitación de estos minerales incluso en la interfase con el lixiviado. Los resultados de este experimento son diferentes a los observados en las columnas de 0.5 m de larga duración. El mantenimiento de la densidad de la arcilla de la interfase en el experimento de validación, debido al diseño rígido de la columna, ha impedido la generación de una zona de baja densidad en la cual se ha podido producir con mayor facilidad la disolución de los carbonatos al establecerse una relación sólido-líquido menor.

Tabla 4.23: Índices de saturación de calcita, dolomita y yeso del agua de poro de la arcilla de Bailén después del ensayo, calculado con PHREEQC.

Muestra	Calcita	Dolomita	Yeso
B_2	2,64	4,13	0,27
B_3	2,03	3,86	0,22
B_4	1,71	3,33	0,15
B_5	1,53	3,02	0,08
B_6	1,46	2,88	0,21

El pH de las muestras del agua de poro presenta los valores más ácidos, en torno a 7,0 en el contacto con el lixiviado que en profundidad (donde son similares a los iniciales del pH del agua de poro de la arcilla de Bailén) (Figura 4.81). La escasa diferencia entre los valores del agua de poro de la arcilla inicial y la que se corresponde con la zona de interfase con el lixiviado ácido ilustra la capacidad reguladora de la arcilla sobre el lixiviado en relación a los procesos de reacción roca- agua. Por otra parte, este resultado es coherente con la disolución y posterior precipitación de carbonatos.

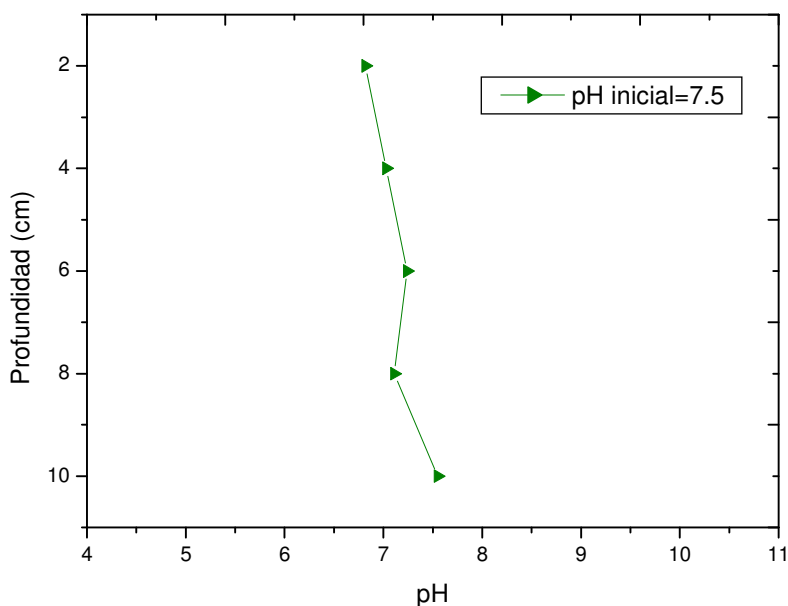


Figura 4.81: Muestreo de la arcilla de Bailén después del ensayo de validación

4.4.1.3.2. Complejo de cambio.

Al igual que en los ensayos realizados a distintas escalas (microescala y macroescala) se observa una importante incorporación de NH_4^+ y Na^+ al complejo de cambio de la arcilla de Bailén (Figura 4.82). Esta incorporación produce la salida de Ca^{2+} y Mg^{2+} , principalmente. Al mismo tiempo, también se detectan pequeñas variaciones en el contenido total de XK.

Al igual que con los cationes y aniones del agua de poro, se aprecia que la difusión de las sales no llega hasta el final de las pastillas, ya que los valores de las dos últimas secciones de arcilla se aproximan bastante a los valores iniciales de la arcilla de Bailén.

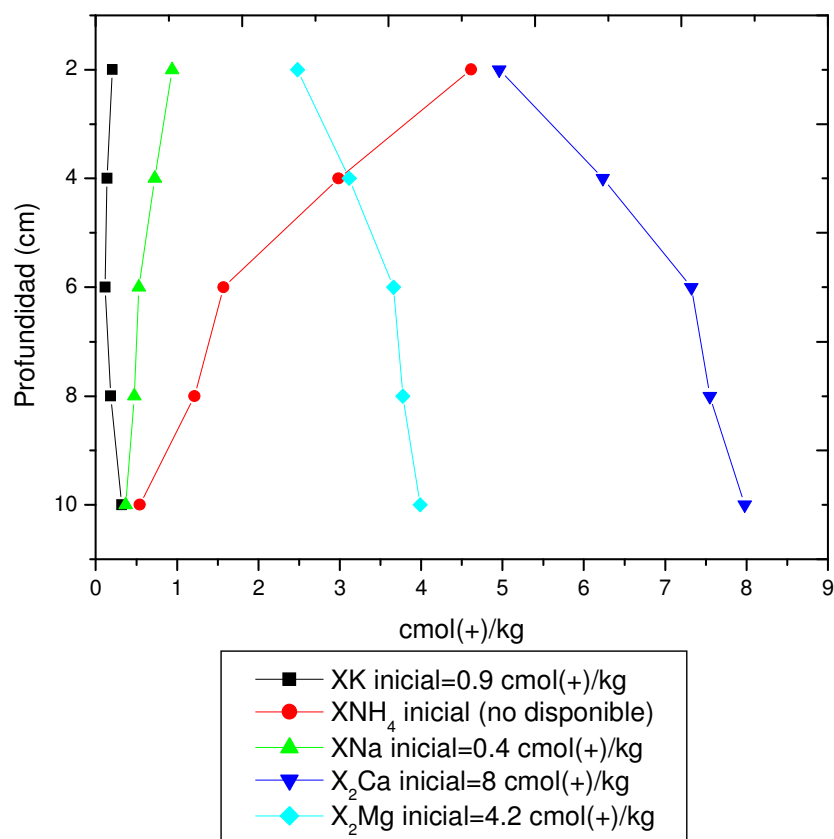


Figura 4.82: Muestreo de la arcilla de Bailén después del ensayo de validación

4.4.2. Caracterización de la fase acuosa.

Al finalizar el experimento, antes de desmontar la celda, se tomó una muestra de lixiviado con el fin de comparar la composición química del mismo con la composición química del lixiviado inicial (Tabla 4. 24).

Aumentan las concentraciones de SO_4^{2-} , Ca^{2+} y Mg^{2+} y disminuyen el resto de los solutos. Lo primero es debido a la difusión desde el agua de poro de la arcilla hacia el tanque del lixiviado. Por el contrario, la disminución de la concentración de Cl^- , CH_3COO^- , NH_4^+ , Na^+ y K^+ coincide con la difusión en el sentido contrario (del tanque del lixiviado al agua de poro de la arcilla).

Otro de los parámetros que ha sufrido variaciones es el pH, se detectó un aumento de valores de pH debido principalmente, a la disolución de carbonatos en la arcilla, sin descartar la influencia de la actividad biológica previamente detectada en los experimentos de columnas de 0,5 m.

Tabla 4.24: Composición del lixiviado al comenzar y finalizar el ensayo de validación.

Parámetro	Unidades	Lixiviado acetogénico inicial (L3)	Lixiviado acetogénico final
pH			6,13
CH ₃ COO ⁻	mol/L	0,091	0,079
Cl ⁻	mol/L	0,075	0,034
SO ₄ ²⁻	mol/L	-	3,88·10 ⁻³
NH ₄ ⁺	mol/L	0,045	0,030
Na ⁺	mol/L	0,058	0,048
K ⁺	mol/L	0,013	0,012
Ca ²⁺	mol/L	0,038	0,064
Mg ²⁺	mol/L	0,016	0,020

4.5. Vertedero real.

En el proyecto de investigación en el que se enmarca esta Tesis Doctoral se llevó a cabo el estudio de seis vertederos reales en España. En cada uno de ellos se efectuaron varios sondeos (de 2 metros de profundidad, aproximadamente) con el fin de estudiar los procesos físicos, químicos y mecánicos de los materiales en la base de los mismos.

Uno de los objetivos del presente trabajo es la validación de los modelos numéricos con la ayuda del estudio de un sondeo en un vertedero real. Por esta razón, se han recopilado los datos más significativos obtenidos en la realidad para su posterior estudio con la ayuda de códigos geoquímicos. El sondeo seleccionado ha sido el denominado, S1, del vertedero llamado Z4V1 ([GEOCISA y UAM, 2010](#)). A continuación, se presenta un breve resumen de los datos más importantes del sondeo.

El material arcilloso caracterizado en la base de este vertedero es muy similar al descrito en la arcilla de El Papiol (Tabla 4.25), ya que el vertedero se localiza en el lugar de procedencia de ésta. Dado que los datos sobre vertederos reales son confidenciales en cuanto a su ubicación no se darán más detalles. Los datos de mineralogía y superficie específica de las muestras de la arcilla de este vertedero atestiguan el parecido con la arcilla de El Papiol. Una caracterización mineralógica más detallada se encuentra en los Anexos de esta memoria.

Tabla 4.25: Comparación de la mineralogía de las muestras del vertedero real (Z4V1: valores medios de las muestras del sondeo S1) y la arcilla de El Papiol.

	F	Cuarzo	Fn	Fk (%)	Calcita	Dolomita	Otros
Z4V1	47 (I/Es)	28	3	2	19	1	H <1
El Papiol	58 (I/Es)	30	1	1	6	2	H: 2

F: Cantidad total de filosilicatos;; I: Illita; Es: Esmeclita; Fk: Feldespato Potásico; Fn: Feldespato Sódico; H: Hematites.

El pH de las muestras del vertedero presenta valores homogéneos entre 8 y 9 desde el contacto con los residuos. Estos valores se pueden atribuir a la calcita presente en la arcilla como mineral accesorio, que condiciona el pH a valores básicos (Figura 4.80).

Los valores de COT y CE en las muestras del vertedero se atenúan en los primeros 150 cm del sondeo. Esta misma tendencia la presentan iones solubles como Cl^- y Na^+ , los cuales han sido incorporados de manera significativa por el lixiviado. En cuanto al NH_4^+ , no se observa dicha tendencia debido a las bajas concentraciones del catión en el lixiviado (Figura 4.83).

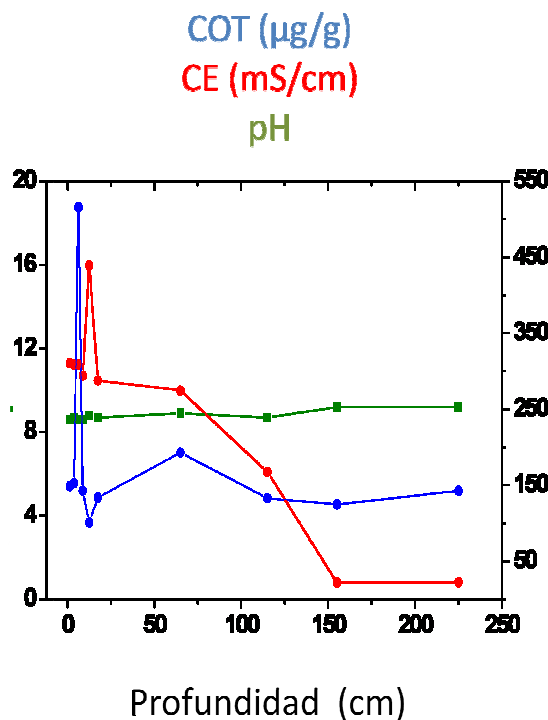


Figura 4.83: Variación del pH, conductividad eléctrica (CE) y contenido orgánico total de las muestras del sondeo 1 del vertedero Z4V1 (Imagen modificada de: [GEOCISA y UAM, 2010](#)).

Se han obtenido valores altos de XNa lo que está en consonancia con la composición del lixiviado analizado, en cuya composición predomina el cloruro sódico (L4). Los valores más altos de XNa se detectan a la profundidad de 75 cm y se atenúan, nuevamente, a una distancia aproximada de entre 150 y 200 cm (Figura 4.84).

Al comparar estos resultados con algunos datos de mineralogía (Figura 4.85), se observa que, a una profundidad aproximada de 150 -200 m, se produce un aumento en el contenido en minerales del grupo de la arcilla. Por tanto, la mayor penetración de XNa se puede relacionar con su retención en la región interlamina de la esmectita mientras que la atenuación drástica del frente de Cl^- podría interpretarse como una combinación de difusión y posiblemente un efecto de exclusión o de membrana semipermeable. El cambio de la calidad de la arcillas desde los 75-100 cm de profundidad se debe a que a esa profundidad la arcilla es el propio sustrato geológico sin remover. Esto implica un mayor grado de consolidación y una menor densidad. El contraste entre la capa superior (0-75 cm), con un promedio de un 50 % de arcilla y la

capa inferior, con valores entre un 60 y un 70 % (> 75 cm), podría facilitar el efecto membrana.

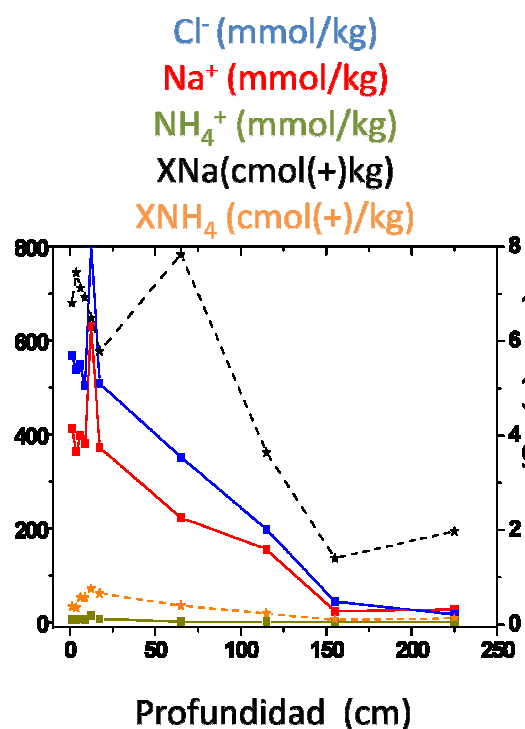


Figura 4.84: Variación de Cl^- , Na^+ , NH_4^+ , XNa y XNH_4 de las muestras del sondeo 1 del vertedero Z4V1 (Imagen modificada de: [GEOCISA y UAM, 2010](#)).

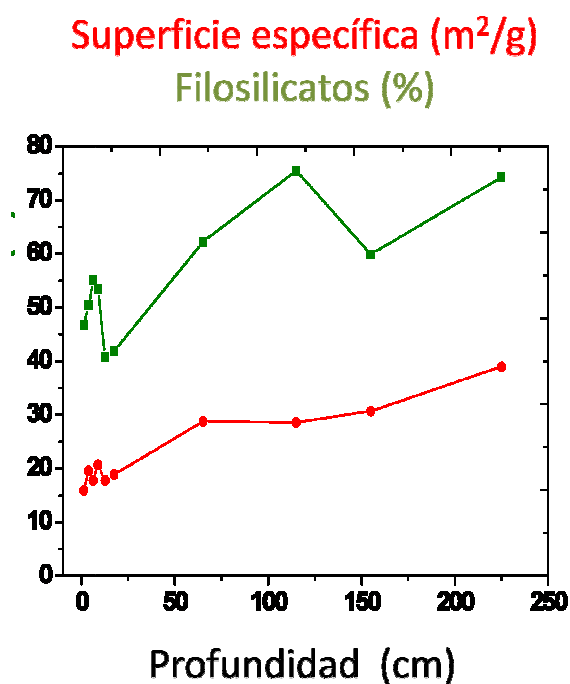


Figura 4.85: Variación del contenido en filosilicatos y la superficie específica BET de las muestras del sondeo 1 del vertedero Z4V1 (Imagen modificada de: [GEOCISA y UAM, 2010](#)).

Por último, el estudio de láminas delgadas del vertedero aportó información muy valiosa acerca de procesos de disolución-precipitación de minerales (Figura 4.86). Se destaca la neoformación y procesos de disolución-recristalización de calcita, conjuntamente con la existencia de halos de difusión de óxidos de hierro en las zonas más superficiales, lo que confirma esta reacción como un proceso importante en la interfase lixiviado-arcilla en la base de los vertederos.

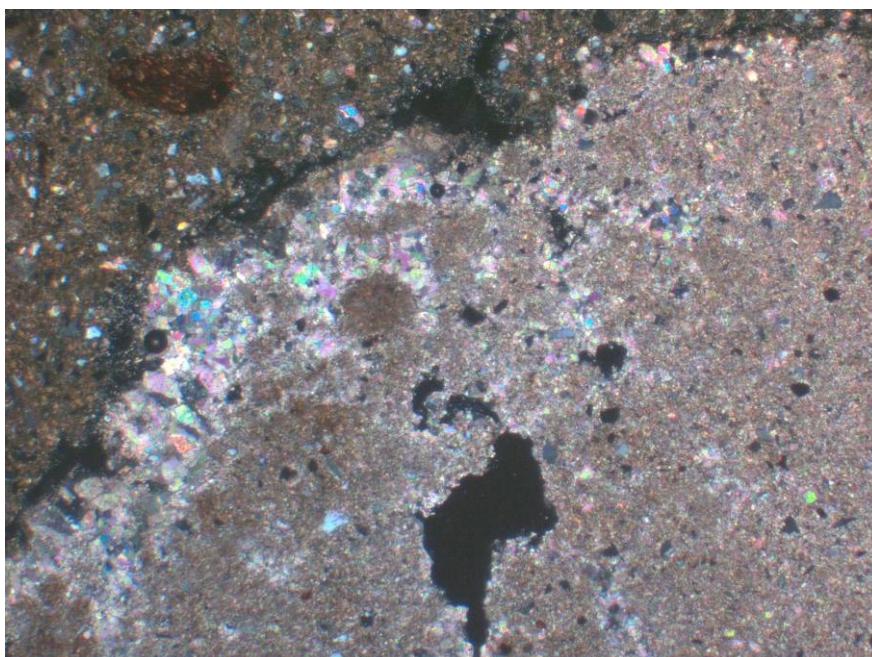
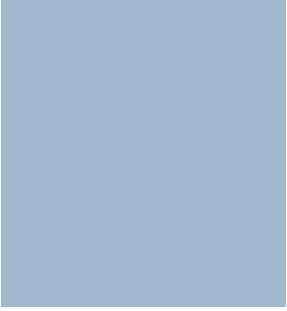


Figura 4.86: Detalle de los procesos de disolución/neoformación en carbonatos (Nicoles cruzados X64).

Las manchas de difusión de óxidos de hierro hacen pensar en procesos dinámicos afectando a estos elementos, posiblemente marcados por la existencia previa de fenómenos de óxido-reducción. Por otro lado, la formación superficial de calcita está ligada a posibles incrementos en la alcalinidad debido a la producción de carbono inorgánico. Esto podría ser un indicador de una previa actividad biológica en esta zona de interfase con la masa de residuos.



5. Simulación de los Ensayos a Microescala



5. SIMULACIÓN DE LOS ENSAYOS A MICROESCALA.

El estudio de la interacción de distintos tipos de lixiviados con las arcillas a distintas escalas ha permitido establecer un modelo conceptual que describe de una forma cualitativa los procesos integrados en los experimentos, para su incorporación en la simulación numérica. La simulación de los ensayos cumple el papel de interpretar y validar los procesos que conducen la evolución de estos sistemas. Una vez validados será posible extrapolar los modelos a distintas escalas y probar su capacidad predictiva.

En el interior de las celdas de difusión, la arcilla está sometida a un gradiente de concentración de solutos. Por un lado, en el contacto arcilla – lixiviado se encuentra el lixiviado sintético salino; mientras que en el extremo opuesto se sitúa el agua de poro, con menor concentración de solutos. Este gradiente produce la difusión de solutos a través de las arcillas compactadas. En el caso de iones conservativos (como el Cl^-), el único proceso que interviene en el transporte es la difusión. Sin embargo, para los cationes, además de la difusión tiene lugar el intercambio catiónico. El proceso de intercambio catiónico genera modificaciones en la composición inicial del agua de poro. Por ejemplo, el intercambio de Ca^{+2} por Na^+ y NH_4^+ está asociado a un aumento del primer catión en el agua de poro de la arcilla, lo que puede provocar la sobresaturación de la misma en carbonatos. Por tanto, vinculado a este intercambio catiónico, se puede producir la precipitación de minerales como la calcita y dolomita. Además, en las arcillas con alto contenido en SO_4^{2-} , acaecerán procesos de sulfato-reducción. Las bacterias sulfato-reductoras toman el SO_4^{2-} disponible del agua para oxidar la materia orgánica (CH_3COO^-) a CO_2 .

En el extremo contrario de la celda, la difusión de cationes y aniones hacia el tanque de agua destilada produce también perturbaciones en el contenido inicial de solutos en el agua intersticial, disminuyendo su concentración. Esta modificación puede asociarse con la disolución de minerales moderadamente solubles (carbonatos y sulfatos), al subsaturarse el agua de poro en calcita, dolomita y/o yeso.

Por último, tanto la precipitación/disolución de minerales como posiblemente la succión osmótica debida al gradiente anteriormente citado, provocan cambios en la porosidad de las muestras. La succión osmótica no se ha considerado en las simulaciones, ya que los resultados de distintos experimentos a largo plazo tienden a presentar características homogéneas de humedad y superficie específica.

En resumen, el modelo conceptual propuesto para la simulación de los ensayos de laboratorio, se basa en los siguientes procesos:

- Difusión de solutos.
- Intercambio catiónico.
- Reacciones entre las especies acuosas del agua de poro.
- Precipitación/disolución de minerales.
- Procesos de sulfato-reducción.
- Cambios de porosidad de las arcillas (disolución y precipitación de minerales).

La simulación de estos procesos se ha llevado a cabo con RetrasoCodeBright (Saaltink y col., 2005), sin embargo, se realizaron pruebas también con CodeBright

(Departamento de Ingeniería del Terreno, 2002) y PHREEQC (Pakhurst y Appelo, 1999). A continuación se explican las simulaciones obtenidas con los tres códigos de modelización.

5.1. Simulaciones con RetrasoCodeBright.

Se utilizó RetrasoCodeBright (RCB) (Saaltink *y col.*, 2005) para simular los ensayos de difusión en el laboratorio debido a que este programa permite modelar tanto procesos cinéticos como en equilibrio, además de contemplar el cambio zonal de coeficientes de difusión simulando los posibles cambios en la porosidad de los materiales. Se ha construido un modelo numérico capaz de imitar las condiciones experimentales en laboratorio y por tanto, capaz de predecir situaciones futuras. Para ello, se siguieron los siguientes pasos:

Primero, modelar la distribución del Cl^- en el agua de poro de las cinco arcillas en el ensayo de difusión de corta duración para conocer el comportamiento de la difusión del lixiviado a través de un ión conservativo en los distintos tipos de materiales. Esto ha llevado a determinar los coeficientes de difusión para el transporte de solutos en cada uno de los materiales (Simulación 1).

Segundo, modelar la composición del complejo de cambio, el agua de poro, mineralogía, pH y procesos de sulfato-reducción después del ensayo de difusión, sobre las arcillas con presencia de esmectita y carbonatos (Bailén y El Papiol) y en ausencia de dichos materiales pero con caolinita (Ariño). Lo que se pretende con estas simulaciones es conocer la influencia sobre la reactividad de las arcillas (distribución de cationes intercambiables) de la existencia de carbonatos, sulfatos y arcillas con carga laminar permanente (esmectitas). Todo ello en comparación con una arcilla constituida por caolinita (sin carga laminar permanente) y minerales detríticos inertes desde el punto de vista de la reactividad que se tiene en cuenta en el modelo conceptual (Simulación 2).

Tercero, validar los modelos generados con la ayuda de los experimentos a microescala de larga duración (Simulación 3).

5.1.1 Simulación 1: Distribución de Cl^- .

Antes de utilizar el código geoquímico los datos analíticos del agua de poro obtenidos mediante squeezing (mol/Kg_w) deben ajustarse al estado de equilibrio con los minerales solubles (carbonatos y yeso). Para ello se ha realizado una simulación previa con PHREEQC (versión 17) donde se pone en equilibrio los cationes y aniones del complejo de cambio con los minerales citados.

Los resultados de la especiación química obtenidos con PHREEQC de actividad de cationes y aniones en el agua de poro fueron introducidos en la simulación geoquímica llevada a cabo con RetrasoCodeBright. Además, se tuvieron en cuenta los minerales con índices de saturación superiores a 0 a la hora de introducir los datos mineralógicos en el programa (Tabla 5.1).

Tabla 5.1: Composición química (mol/Kg_w), pH e índices de saturación de los minerales solubles después de la Simulación 1.

	Ariño	Bailén	Carboneros	Pantoja	El Papiol
Na ⁺	5,49E ⁻⁰³	1,02E ⁻⁰²	8,38E ⁻⁰³	1,37E ⁻⁰¹	5,36E ⁻⁰³
K ⁺	9,30E ⁻⁰⁴	8,86E ⁻⁰³	1,38E ⁻⁰³	1,15E ⁻⁰³	3,00E ⁻⁰⁴
NH ₄ ⁺	8,60E ⁻⁰⁴	1,76E ⁻⁰³	1,50E ⁻⁰⁴	6,30E ⁻⁰⁴	2,40E ⁻⁰⁴
Ca ²⁺	9,33E ⁻⁰³	1,46E ⁻⁰²	3,00E ⁻⁰³	1,18E ⁻⁰²	7,68E ⁻⁰⁴
Mg ²⁺	2,48E ⁻⁰²	1,24E ⁻⁰²	3,71E ⁻⁰³	7,82E ⁻⁰²	1,38E ⁻⁰³
Cl ⁻	2,64E ⁻⁰²	1,12E ⁻⁰²	6,69E ⁻⁰³	9,14E ⁻⁰²	3,74E ⁻⁰³
HCO ₃ ⁻	6,32E ⁻⁰⁴	7,46E ⁻⁰⁴	4,99E ⁻⁰³	7,58E ⁻⁰⁴	5,80E ⁻⁰³
SO ₄ ²⁻	2,46E ⁻⁰²	2,79E ⁻⁰²	5,43E ⁻⁰³	9,88E ⁻⁰²	1,40E ⁻⁰³
pH	5,4	7,2	7,6	6,7	7,2
Índices de Saturación					
Calcita	-4,94	0,34	-0,53	-1,94	-1,29
Dolomita	-9,58	0,69	-0,90	-2,98	-2,52
Yeso	0,11	0,03	-0,90	-0,01	-1,33

El agua de poro de Ariño y Bailén está ligeramente sobresaturado en yeso, lo que provocó una precipitación de dicho mineral en la simulación. Además, el agua de poro de Bailén, también estaba sobresaturado en calcita y dolomita, hecho que explicó la precipitación de carbonatos en la simulación de Bailén. Para el resto de las arcillas, el agua de poro estaba subsaturado en calcita, dolomita y yeso. Esto es llamativo en el caso de la arcilla de El Papiol, con presencia abundante de calcita. El tamaño de grano grande de este mineral en el material, condiciona su disolución lenta y por tanto, que no se establezcan condiciones de saturación por la calcita.

Una vez ajustadas las condiciones iniciales del agua de poro en equilibrio se procedió a realizar el modelo numérico con RetrasoCodeBright. Como se ha explicado en el apartado de “Materiales y Métodos”, el modelo unidimensional se dividió en dos etapas (correspondientes a la etapa de estabilización y difusión del experimento). Para facilitar la comprensión del proceso de simulación se va a realizar una descripción de las simulaciones en función de las etapas del experimento.

5.1.1.1 Distribución de Cl⁻ en la primera etapa del experimento de difusión de corta duración para la arcilla de Bailén.

Se comenzaron las simulaciones con la arcilla de Bailén. El modelo numérico planteado estaba formado por 13 celdas de dimensiones proporcionales a los volúmenes del experimento (la primera corresponde al tanque de agua, la segunda con el filtro de teflón y las restantes a la arcilla) (Figura 3.27). La duración de la simulación fue de una semana. Cada celda estaba formada por una serie de minerales (calcita, dolomita y yeso) y una solución de agua de poro en equilibrio (Tablas 5.2).

Tabla 5.2: Composición química (mol/Kg_w) y mineralógica (%) de las celdas de arcilla en la simulación de la etapa de estabilización.

	Ariño	Bailén	Carboneros	Pantoja	El Papiol	Agua
Na ⁺	5,49E ⁻⁰³	1,02E ⁻⁰²	8,38E ⁻⁰³	1,37E ⁻⁰¹	5,36E ⁻⁰³	1,00E ⁻⁰⁹
K ⁺	9,30E ⁻⁰⁴	8,86E ⁻⁰³	1,38E ⁻⁰³	1,15E ⁻⁰³	3,00E ⁻⁰⁴	1,00E ⁻⁰⁹
NH ₄ ⁺	8,60E ⁻⁰⁴	1,76E ⁻⁰³	1,50E ⁻⁰⁴	6,30E ⁻⁰⁴	2,40E ⁻⁰⁴	1,00E ⁻⁰⁹
Ca ²⁺	9,33E ⁻⁰³	1,46E ⁻⁰²	3,00E ⁻⁰³	1,18E ⁻⁰²	7,68E ⁻⁰⁴	1,00E ⁻⁰⁹
Mg ²⁺	2,48E ⁻⁰²	1,24E ⁻⁰²	3,71E ⁻⁰³	7,82E ⁻⁰²	1,38E ⁻⁰³	1,00E ⁻⁰⁹
Cl ⁻	2,64E ⁻⁰²	1,12E ⁻⁰²	6,69E ⁻⁰³	9,14E ⁻⁰²	3,74E ⁻⁰³	1,00E ⁻⁰⁹
HCO ₃ ⁻	6,32E ⁻⁰⁴	7,46E ⁻⁰⁴	4,99E ⁻⁰³	7,58E ⁻⁰⁴	5,80E ⁻⁰³	1,00E ⁻⁰⁹
SO ₄ ²⁻	2,46E ⁻⁰²	2,79E ⁻⁰²	5,43E ⁻⁰³	9,88E ⁻⁰²	1,40E ⁻⁰³	1,00E ⁻⁰⁹
CH ₃ COO	1,00E ⁻⁰⁹	1,00E ⁻⁰⁹	1,00E ⁻⁰⁹	1,00E ⁻⁰⁹	1,00E ⁻⁰⁹	1,00E ⁻⁰⁹
Calcita	0	11	1	1	6	0
Dolomita	0	5	12	1	2	0
Yeso	1	5	0	0	0	0

El ajuste de los datos de Cl⁻ a las curvas de la simulación se llevó a cabo utilizando diferentes coeficientes de difusión y porosidades. La selección de dicho anión fue debida a que es un anión conservativo que se introduce en el sistema químico a través del lixiviado y su concentración en el agua de poro de las arcillas es baja.

En el caso de Bailén, se dividió la pastilla en dos secciones con coeficientes de difusión y porosidad distintas. La zona que se encontraba en contacto con agua presenta una mayor porosidad ($n = 0,42$) que el extremo opuesto ($n = 0,40$) (debido a la expansión de las arcillas hinchables). En cuanto, al contacto agua-arcilla, el material presenta un coeficiente de difusión $D_e = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, mientras que en el otro extremo presenta un $D_e = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Utilizando estos valores, la curva de Cl⁻ simulada se ajusta perfectamente a los datos de Cl⁻ solubles experimentales (Figura 5.1).

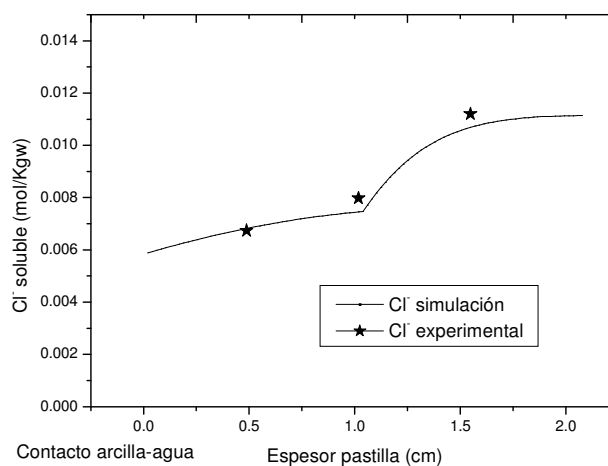


Figura 5.1: Perfiles de cloruro en la etapa de estabilización para el ensayo a corta escala de tiempo de la arcilla de Bailén. El contacto arcilla – agua presenta un $D_e = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. El extremo opuesto presenta un $D_e = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

5.1.1.2 Distribución de Cl^- en la segunda etapa del experimento de difusión de corta duración.

Los datos de salida del agua de poro, porosidades de las celdas y coeficientes de difusión de los materiales de la simulación de la etapa de estabilización, fueron tomados como datos iniciales en la simulación de la etapa de difusión del experimento de corta duración. Para realizar esta simulación, se incorporaron dos celdas más al modelo anterior (una celda de teflón poroso y otra que corresponde con el lixiviado) (Figura 3.28).

Al igual que en el caso anterior, se ajustaron los coeficientes de difusión y las porosidades de la arcilla con la ayuda de los datos experimentales de Cl^- .

Para la arcilla de Bailén se empleó un coeficiente de difusión menor en el extremo agua-arcilla, al utilizado en la etapa de estabilización y porosidades distintas en ambos extremos (Figura 5.2). En el contacto arcilla – agua presenta se utilizó un $D_e = 9,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ y $n = 0,47$, mientras que en el contacto arcilla – lixiviado un $D_e = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ y $n = 0,30$. Esta variación en el coeficiente de difusión se debe a un cambio en la porosidad de la muestra provocada por el efecto de succión osmótica. Un aumento en el contenido de sales genera una retracción de la doble capa difusa y por tanto, una disminución de volumen del suelo. Es decir, un aumento en la succión osmótica induce una disminución de la porosidad de la arcilla, hecho comprobado en los ensayos de densidad. Otra posible causa que explica la disminución de la porosidad de la arcilla en el contacto arcilla-lixiviado es la precipitación de carbonatos en dicho área, hecho detectado por DRX. La precipitación de carbonatos disminuye la porosidad de las muestras (VanGulck y col., 2004a), provocando una disminución también el los coeficientes de difusión de los solutos.

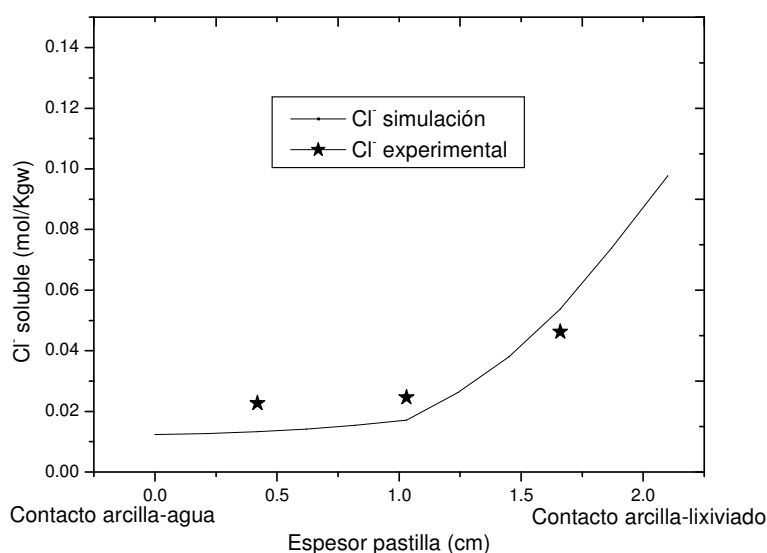


Figura 5.2: Perfiles de cloruro en la etapa de difusión del ensayo a corta escala de tiempo de la arcilla de Bailén. El contacto arcilla – agua presenta un $D_e = 9,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ y $n = 0,47$. El contacto arcilla – lixiviado presenta un $D_e = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ y $n = 0,30$.

El mismo proceso descrito para la arcilla de Bailén se realizó con el resto de las arcillas (Ariño, Carboneros, Pantoja y El Papiol). Los coeficientes de difusión utilizados para cada celda y las porosidades utilizadas para cada arcilla se presentan en forma de tabla a continuación (Tablas 5.3 y 5.4). Coeficientes de difusión similares a los calculados para las cinco arcillas fueron calculados por [Barone y col., \(1989\)](#) en experimentos de difusión de laboratorio con arcillas naturales con presencia de carbonatos.

Tabla 5.3: Coeficientes de difusión (m^2/s) y porosidad de las celdas de agua, lixiviado y filtros de teflón utilizados en la simulación.

	Agua	Filtros de teflón	Lixiviado
Porosidad	0,99	0,40	0,99
Coefficiente de difusión	$8,5 \cdot 10^{-6} m^2/s$	$1 \cdot 10^{-12} m^2/s$	$8,5 \cdot 10^{-6} m^2/s$

Tabla 5.4: Coeficientes de difusión (m^2/s) y porosidad de las celdas de arcilla.

	Ariño	Bailén	Carboneros	Pantoja	El Papiol
Sección Agua	$n=0,47$ $D_e=8,5 \cdot 10^{-11} m^2/s$	$n=0,47$ $D_e=9 \cdot 10^{-11} m^2/s$	$n=0,47$ $D_e=8,5 \cdot 10^{-10} m^2/s$	$n=0,47$ $D_e=7 \cdot 10^{-11} m^2/s$	$n=0,47$ $D_e=2 \cdot 10^{-10} m^2/s$
Sección Lixiviado	$n=0,30$ $D_e=8,5 \cdot 10^{-11} m^2/s$	$n=0,30$ $D_e=1,5 \cdot 10^{-11} m^2/s$	$n=0,30$ $D_e=9,9 \cdot 10^{-10} m^2/s$	$n=0,30$ $D_e=7 \cdot 10^{-11} m^2/s$	$n=0,30$ $D_e=2 \cdot 10^{-10} m^2/s$

Los valores de Cl^- de las dos secciones de Ariño, se ajustan con un único coeficiente de difusión de $D_e=8,5 \cdot 10^{-11} m^2/s$ (Figura 5.3 y Tabla 5.4).

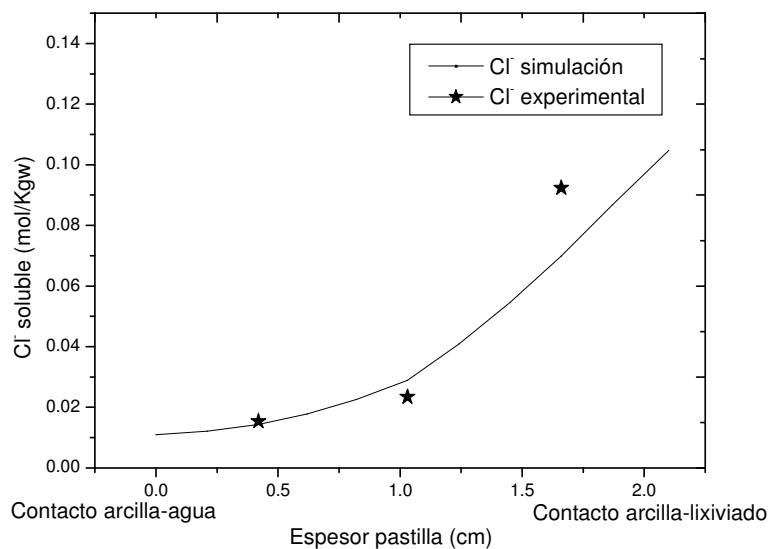


Figura 5.3: Comparación de los datos experimentales de cloruro y los obtenidos en la simulación para el ensayo a corta escala de tiempo de la arcilla de Ariño.

Los valores de Cl^- en la arcilla de Carboneros, se ajustan con dos coeficiente de difusión: $D_e = 8,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ para el contacto arcilla-agua y $D_e = 9,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Figura 5.4 y Tabla 5.4).

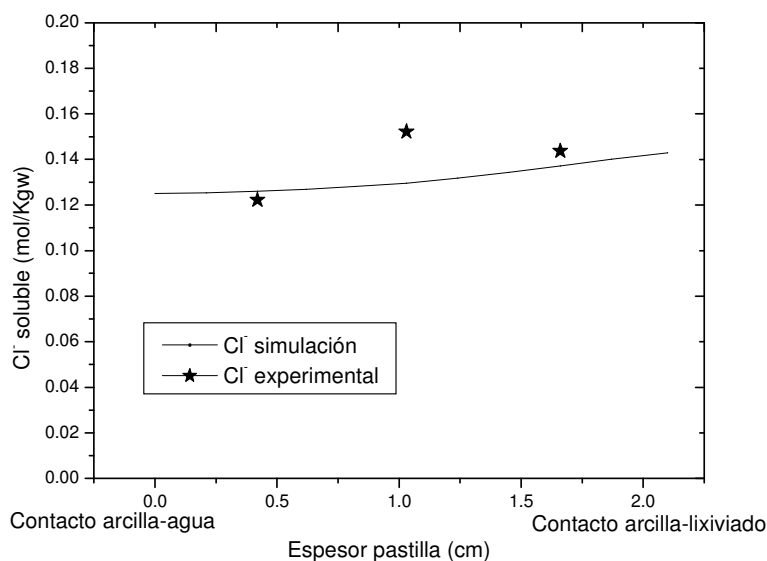


Figura 5.4: Comparación de los datos experimentales de cloruro y los obtenidos en la simulación para el ensayo a corta escala de tiempo de la arcilla de Carboneros.

En la simulación de Pantoja se ha utilizado un único coeficiente de difusión de $D_e = 7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ (Figura 5.5 y Tabla 5.4).

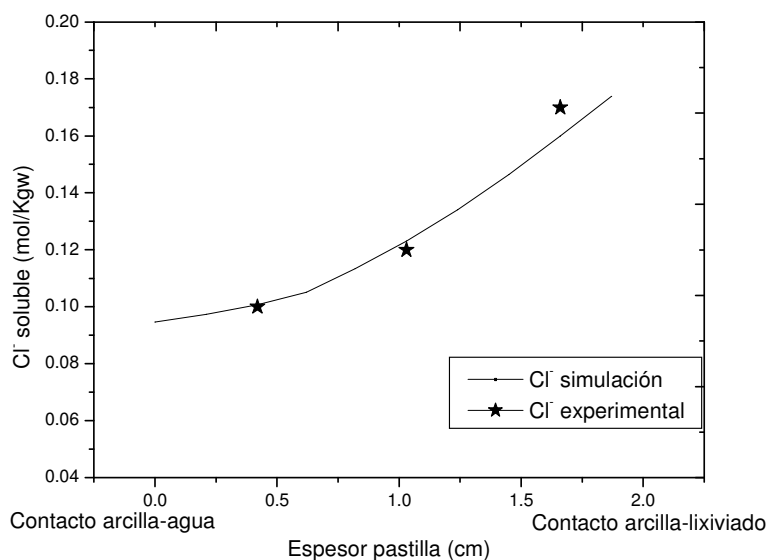


Figura 5.5: Comparación de los datos experimentales de cloruro y los obtenidos en la simulación para el ensayo a corta escala de tiempo de la arcilla de Pantoja.

Para finalizar, la simulación de la arcilla de El Papiol se ha llevado a cabo mediante un único $D_e = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Figura 5.6 y Tabla 5.4).

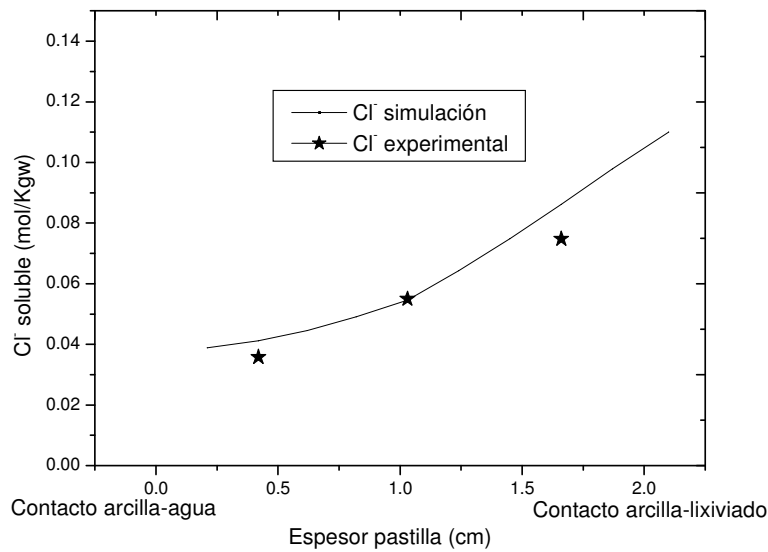


Figura 5.6: Comparación de los datos experimentales de cloruro y los obtenidos en la simulación para el ensayo a corta escala de tiempo de la arcilla de El Papiol.

Las cinco arcillas seleccionadas cumplen los criterios de permeabilidad exigidos por la legislación vigente a la hora de construir un RU. Sin embargo, presentan una composición mineralógica y contenido en sales solubles distinto, por lo que la difusión de Cl^- a través de estos materiales es diferente.

En función del tipo de arcilla presente en la muestra, se pueden dividir las arcillas ensayadas en dos grupos: arcillas con esmectita (Bailén y El Papiol) y arcillas sin esmectita (Ariño, Carboneros y Pantoja). En función del contenido en sales, las arcillas se pueden dividir en tres grupos: bajo contenido en sales (Carboneros y El Papiol), medio contenido en sales (Bailén y Ariño) y alto contenido en sales (Pantoja).

Mediante el estudio de los resultados de las simulaciones se puede ver que los valores de los coeficientes de difusión del Cl^- están relacionados con la conductividad eléctrica del agua de poro. Si se ordenan los valores de CE de mayor a menor, se obtiene:

$$CE_{\text{Pantoja}} > CE_{\text{Bailén}} > CE_{\text{Ariño}} > CE_{\text{Carboneros}} > CE_{\text{Papiol}}$$

Si ahora se ordenan de menor a mayor los coeficientes de difusión obtenidos en la simulación se obtiene:

$$De_{\text{Bailén}} < De_{\text{Pantoja}} < De_{\text{Ariño}} < De_{\text{Papiol}} < De_{\text{Carboneros}}$$

Las arcillas con bajo contenido en sales (El Papiol y Carboneros) presentan coeficientes de difusión mayores que los materiales con altos contenidos iniciales en sales en el agua de poro (Bailén, Pantoja y Ariño). Además, cuando dos arcillas presentan valores próximos de CE en el agua de poro (Bailén-Ariño y Carboneros-El Papiol), la arcilla que presenta coeficientes de difusión menores es la arcilla con esmectita (Bailén y El Papiol) debido a procesos de exclusión aniónica que provocan el retraso de la salida de cloruros.

Gracias a los resultados obtenidos en los ensayos de difusión, se ha comprobado que el comportamiento geoquímico de la arcilla en contacto con una disolución altamente salina es diferente dependiendo principalmente a dos factores:

- Contenido en arcillas expansivas
- Composición inicial del agua intersticial de la arcilla.

5.1.2. Simulación 2: Complejo de cambio, agua de poro, pH, mineralogía y procesos de sulfato reducción.

Entre las cinco arcillas se seleccionaron tres: Ariño, Bailén y El Papiol, debido a su composición mineralógica. Bailén con esmectita, carbonatos y posiblemente yeso. Ariño con caolinita y yeso y El Papiol con esmectita y carbonatos.

Con estas simulaciones se persiguieron tres objetivos:

- Conocer las diferencias en el complejo de cambio y en el agua de poro de una arcilla de tipo T-O-T (esmectita) y una arcilla de tipo T-O (caolinita) sometida a las mismas condiciones de contorno.
- Conocer las posibles modificaciones de la porosidad debido a la precipitación/disolución de los minerales.
- Conocer la existencia o no de procesos de sulfato-reducción en los ensayos de difusión a microescala.

En estas simulaciones se han tenido en cuenta procesos cinéticos y en equilibrio. Los primeros se pueden describir por la ley de acción de masas (por ejemplo especiación acuosa o reacciones de intercambio catiónico), y en términos de la simulación, son instantáneos. Los procesos cinéticos son más lentos que los anteriores y no tienen porqué llegar al equilibrio (por ejemplo, procesos de oxido-reducción y procesos de disolución/precipitación de minerales).

En el área cercana al lixiviado se ha comprobado que se existen pequeñas variaciones en el contenido de calcita y dolomita (ver capítulo de “Resultados Experimentales”). Por esta razón, en la simulación, las arcillas se presentan como un material sólido con un agua de poro en equilibrio con calcita y dolomita. Además, para el caso de Bailén y Ariño, se ha visto que el agua de poro está sobresaturado en yeso, por lo que en la simulación de dichos materiales también se tendrá en cuenta el yeso (Tabla 5.1). El modelo utilizado asume que la dolomita se disuelve según la ley cinética descrita por [Chou y col., \(1989\)](#), mientras que la calcita se asume que precipita en equilibrio. Otros minerales como cuarzo, feldespato y minerales del grupo de la arcilla no se han incluido en el modelo debido a que la disolución de estos minerales se rige con leyes cinéticas muy lentas y pueden considerarse como minerales no reactivos ([Drever, 1997](#)).

Debido a que la principal reacción geoquímica detectada en los ensayos de laboratorio es el intercambio catiónico, las reacciones de intercambio catiónico en el modelo van a jugar un importante papel. Estas reacciones son formuladas según la ley de Gaines-Thomas ([Appelo y Postma, 2007](#)) (5.1):

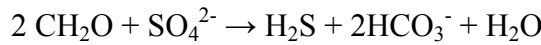
$$\frac{1}{z_i} I^{z_i} + \frac{1}{z_j} (X_{z_j} - J) = \frac{1}{z_i} (X_{z_i} - I) + \frac{1}{z_j} J^{z_j} \quad (5.1)$$

Donde z es la carga del catión. Los coeficientes de las reacciones de intercambio se pueden calcular a partir de la siguiente expresión (5.2):

$$K_{I/J} = \frac{a_j^{\frac{1}{z_j}} \beta_i^{\frac{1}{z_i}}}{a_i^{\frac{1}{z_i}} \beta_j^{\frac{1}{z_j}}} \quad (5.2)$$

Donde β es la fracción equivalente del complejo de cambio y a es la actividad termodinámica del ión acuoso, calculado a partir de la ley de Debye-Hückel. Las constantes de los cationes intercambiables se han calculado a partir de agua intersticial inicial en equilibrio obtenido por squeezing y los valores iniciales del complejo de cambio de las arcillas. En el caso de la constante del NH_4 se calculó a partir de datos finales de la arcilla de Bailén de ensayos en columnas de 0,50 cm de espesor (Hervás y col., 2010) debido a que inicialmente, la arcilla no contiene NH_4^+ .

Además, debido a que Bailén y Ariño presentan altos contenidos de SO_4^{2-} disuelto en el agua de poro, en la simulación de estas dos arcillas, se han tenido en cuenta procesos de sulfato-reducción. La tasa de sulfato-reducción utilizada fue $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ de acuerdo con Rolle y col., (2008). La reacción redox utilizada en el modelo ha sido:



Los datos obtenidos en las tres simulaciones se ajustan bien con los del complejo de cambio de las arcillas obtenidos de forma experimental (Figuras 5.7 – 5.9). En todas ellas se aprecia un gradiente importante desde la zona del lixiviado a la zona del contacto arcilla-agua para el caso de XNH_4 y XNa debido a la incorporación de los cationes por el lixiviado sintético. Respecto a los datos de X_2Ca y X_2Mg , se ve una disminución de dichos cationes en el contacto arcilla-lixiviado, siendo esta disminución más importante en la arcilla de El Papiol.

Respecto al agua de poro de las arcillas y su mineralogía (Figuras 5.10-5.15), en las arcillas con yeso (Ariño y Bailén), se produce un descenso de la concentración de SO_4^{2-} es debido a dos factores: difusión del anión hacia el tanque del lixiviado y procesos de sulfato-reducción. Las bacterias sulfato-reductoras toman el SO_4^{2-} disponible en el agua de poro de la arcilla para oxidar la materia orgánica (CH_3COO^-), dicho proceso va asociado a la disolución de yeso. En la arcilla de El Papiol, este proceso no tiene lugar o no es significativo debido a la baja concentración del anión en el agua de poro. En todas las arcillas estudiadas se nota la precipitación de carbonatos (principalmente calcita). Este hecho está relacionado con el intercambio de Ca^{2+} y Mg^{2+} por Na^+ y NH_4^+ del complejo de cambio. Además, para el caso de Ariño y Bailén, los procesos de sulfato-reducción se asocian a la generación de HCO_3^- , lo que también influye en la sobresaturación de calcita y dolomita en el agua de poro.

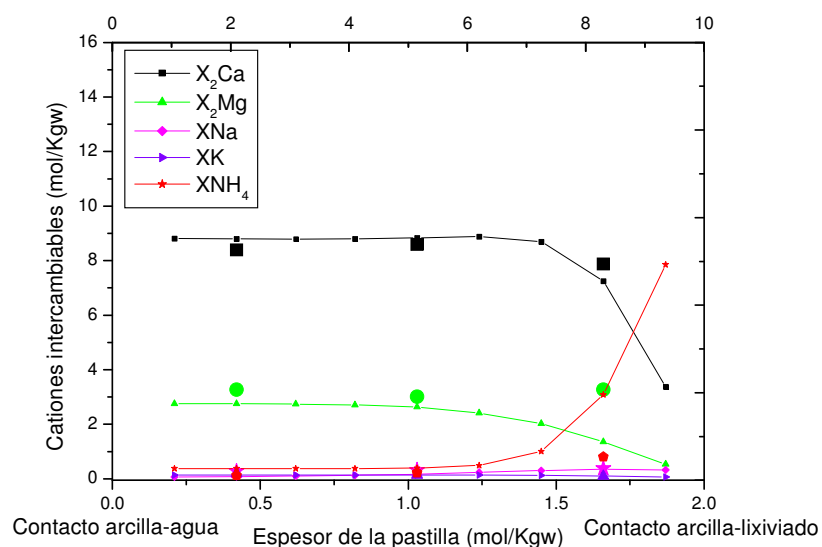


Figura 5. 7: Comparación de la composición del complejo de cambio de la simulación con la composición del complejo de cambio experimental para la arcilla de Ariño después del experimento de corta duración.

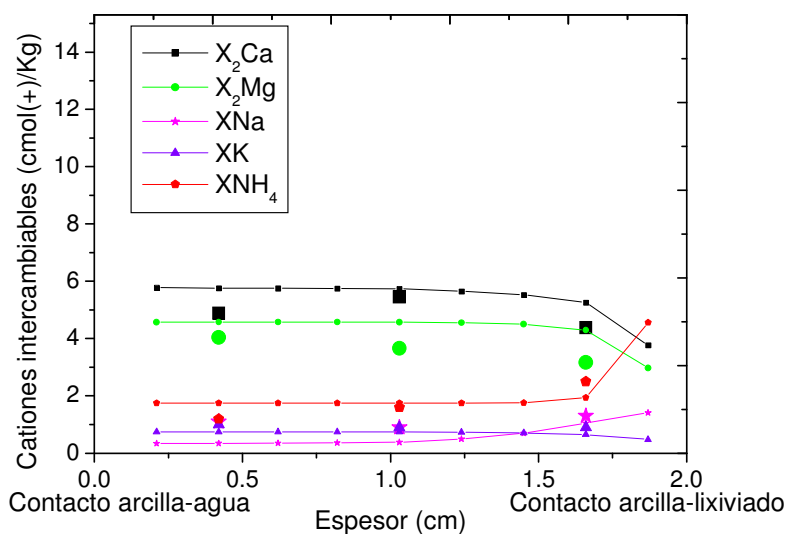


Figura 5.8: Comparación de la composición del complejo de cambio de la simulación con la composición del complejo de cambio experimental para la arcilla de Bailén después del experimento de corta duración.

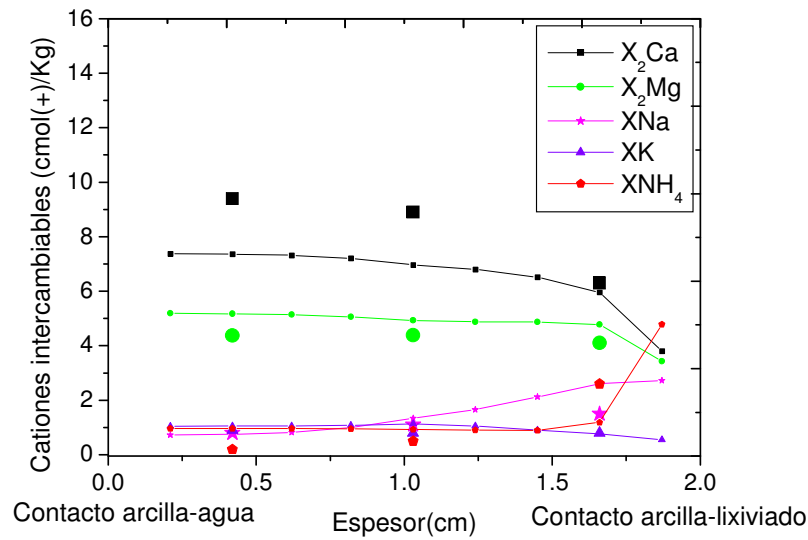


Figura 5.9: Comparación de la composición del complejo de cambio de la simulación con la composición del complejo de cambio experimental para la arcilla de El Papiol después del experimento de corta duración.

En todas las arcillas, los iones incorporados por el lixiviado (Na^+ , Cl^- y NH_4^+) presentan altas concentraciones en el agua de poro en el contacto arcilla-lixiviado, además de mostrar un gradiente de concentración importante de un extremo al otro de la pastilla compacta (Figuras 5.10, 5.12 y 5.14), lo que es coherente con los datos experimentales (Figuras 4.61-4.63)

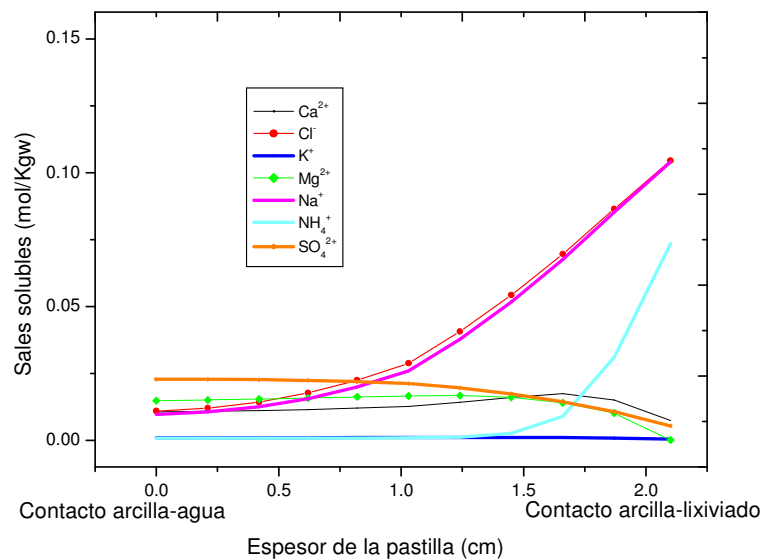


Figura 5.10: Composición del agua de poro de Ariño después del ensayo de difusión de corta duración.

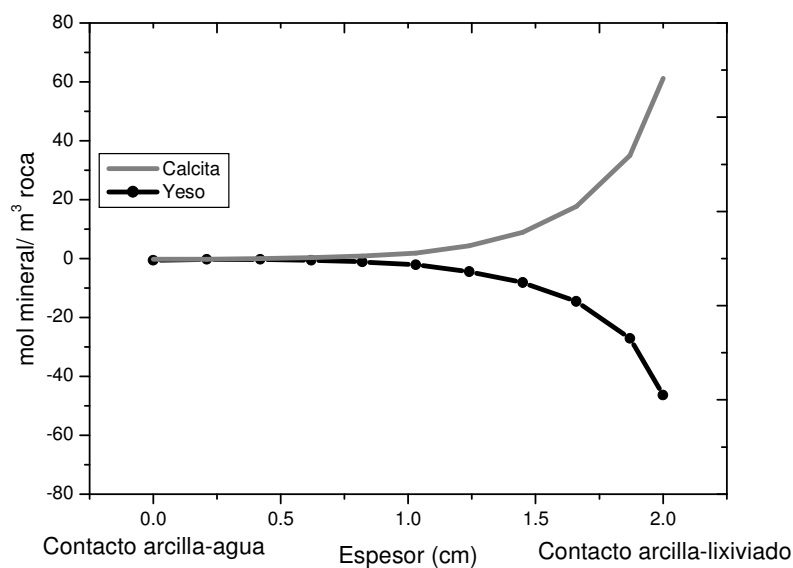


Figura 5.11: Evolución de los minerales solubles a través de la pastilla de Ariño después del ensayo de difusión de corta duración.

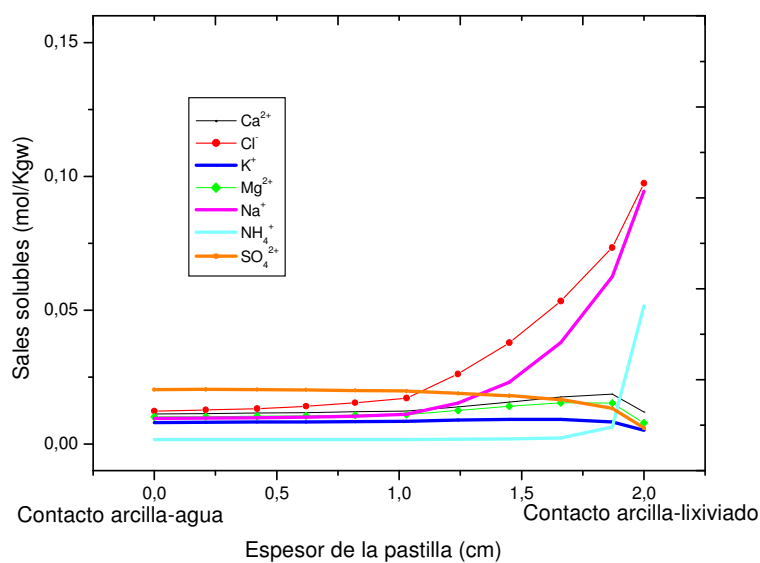


Figura 5.12: Composición del agua de poro de Bailén después del ensayo de difusión de corta duración.

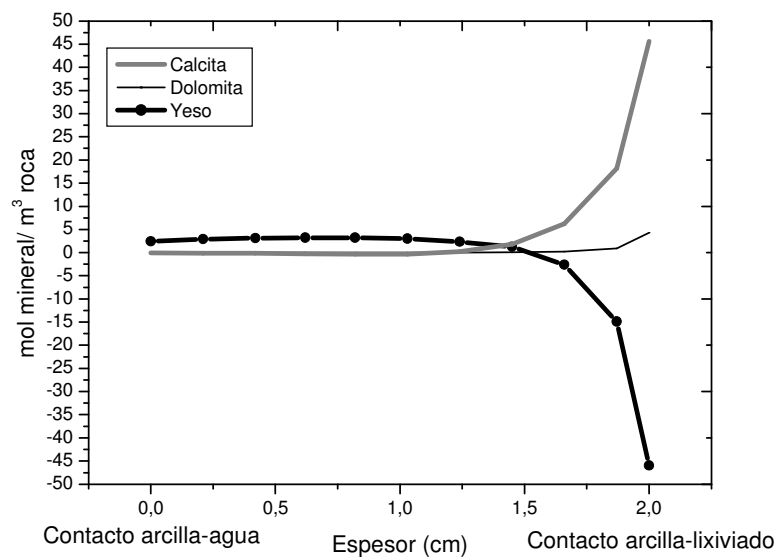


Figura 5.13: Evolución de los minerales solubles a través de la pastilla de Bailén después del ensayo de difusión de corta duración.

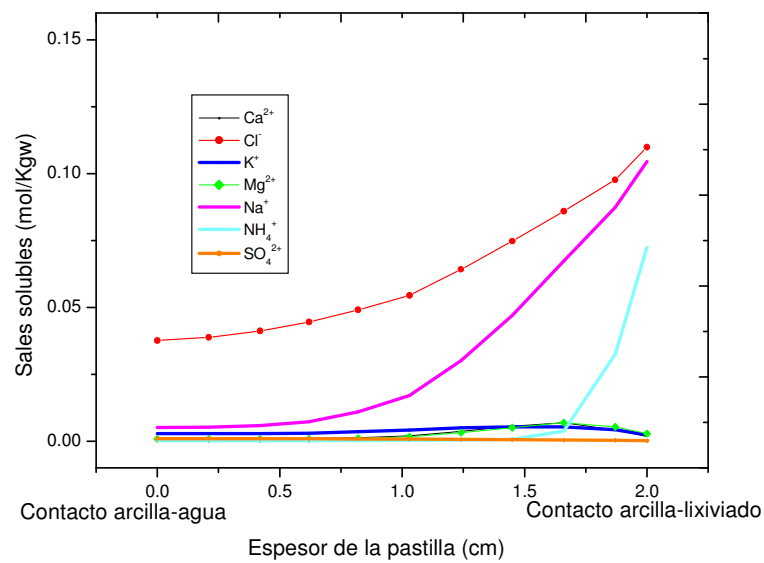


Figura 5.14: Composición del agua de poro de El Papiol después del ensayo de difusión de corta duración.

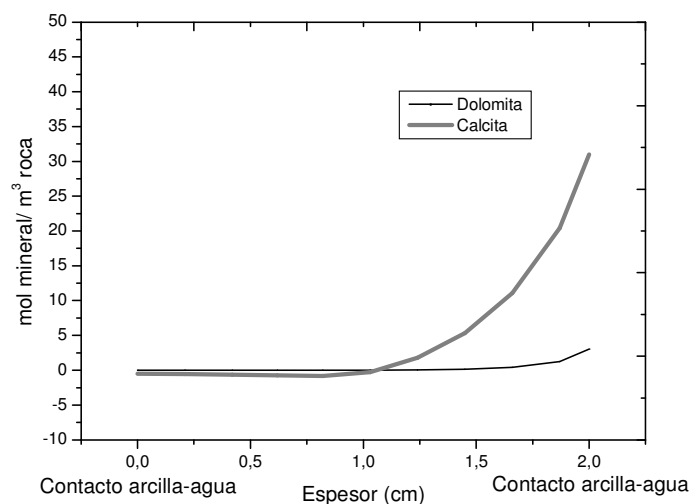


Figura 5.15: Evolución de los minerales solubles a través de la pastilla de El Papiol después del ensayo de difusión de corta duración.

Existen diferencias entre los valores de pH de las modelizaciones y los valores de pH experimentales, la razón de estas diferencias es que el pH medido después del experimento procede de un extracto acuoso, donde tiene lugar la disolución de carbonatos y por tanto, un aumento de pH (Figuras 5.16 – 5.18). Por esto la diferencia entre los valores calculados y los observados es mayor en las arcillas con carbonatos. En el caso de El Papiol es todavía mayor debido a los efectos cinéticos observados en la disolución de granos de tamaño grande. Su disolución se ve favorecida por las altas relaciones líquido/sólido empleadas en los extractos y el aumento del pH con respecto al agua de poro extraída por squeezing (subsaturada en calcita) es muy importante. Para obtener valores reales del pH de las muestras, se debería realizar una extracción del agua de poro de la arcilla mediante la técnica de squeezing, la razón por la que no se realizó esta extracción y se tuvo que utilizar un extracto acuoso es por la cantidad de muestra disponible.

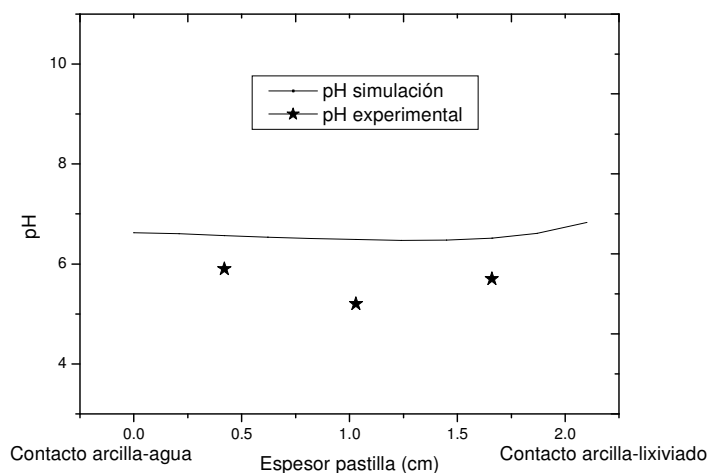


Figura 5.16: Comparación de los valores de pH del modelo con los valores experimentales para la arcilla de Ariño.

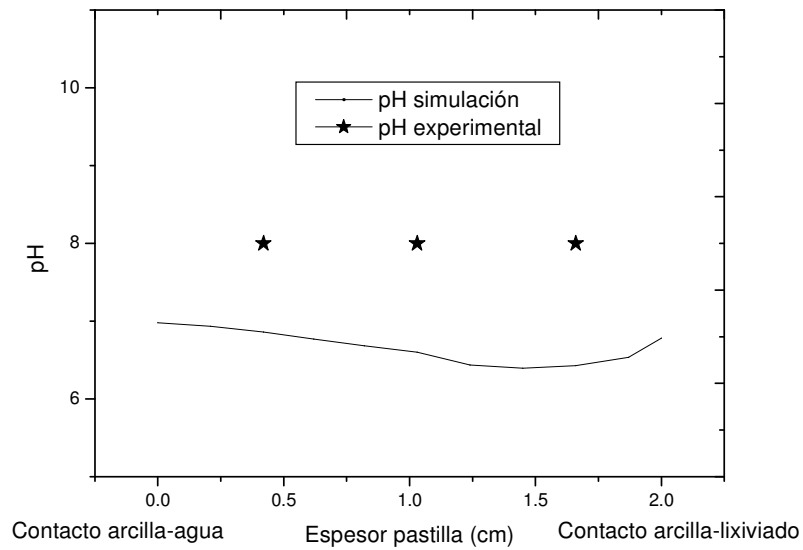


Figura 5.17: Comparación de los valores de pH del modelo con los valores experimentales para la arcilla de Bailén.

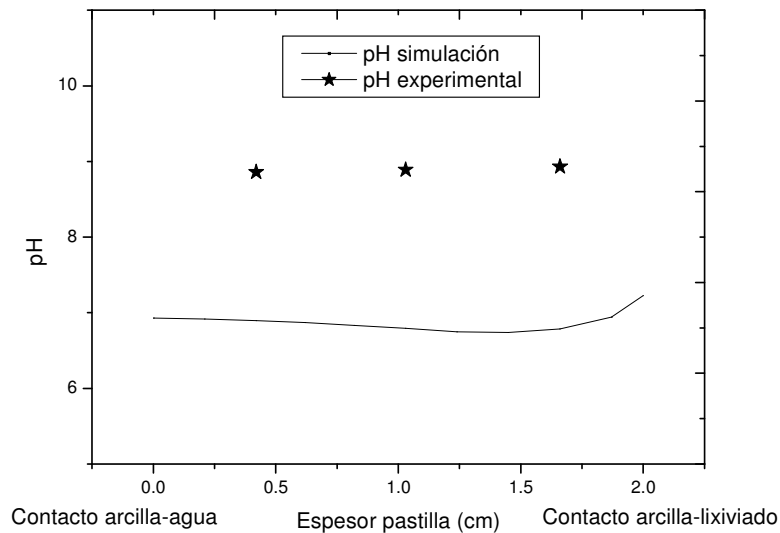


Figura 5.18: Comparación de los valores de pH del modelo con los valores experimentales para la arcilla de El Papiol.

Gracias a estas simulaciones se puede concluir lo siguiente:

- Se produce un aumento de Ca^{2+} en la zona del lixiviado en el agua de poro debido a dos causas: el intercambio de Ca^{2+} por NH_4^+ y Na^+ en el complejo de cambio (Ariño, Bailén y El Papiol) y la disolución de yeso (Bailén y Ariño).
- La existencia de yeso en la arcilla, provoca la existencia de procesos de sulfato-reducción. Se reduce la cantidad de SO_4^{2-} y CH_3COO^- en el agua de poro, aumentando la concentración de HCO_3^- .

- Se detecta una precipitación de carbonatos (calcita y dolomita) asociada al intercambio catiónico y a la sulfato-reducción.
- La entrada de NH_4^+ (principalmente) y Na^+ en el complejo de cambio es un proceso más notable en las arcillas con esmectita (Bailén y El Papiol) que en la arcilla con caolinita (Ariño).

5.1.2. Simulación 3: Validación de los modelos de corta duración con los modelos de larga duración.

Los modelos anteriores de la arcilla de Ariño, Bailén y El Papiol fueron validados con los ensayo de largo plazo de las mismas arcillas, cambiando únicamente el tiempo de la simulación (dos meses para la etapa de estabilización y dos meses para la etapa de difusión).

Los resultados obtenidos para estas simulaciones corroboran los coeficientes de difusión calculados para Bailén y El Papiol, ya que los perfiles de Cl^- de la simulación se ajustan a los datos analíticos para las dos arcillas ensayadas (Figuras 5.19 y 5.20). Sin embargo, no lo hacen para la arcilla de Ariño, ya que los resultados analíticos de Cl^- de dicha arcilla en el ensayo de larga duración son más bajos que los que predice el modelo.

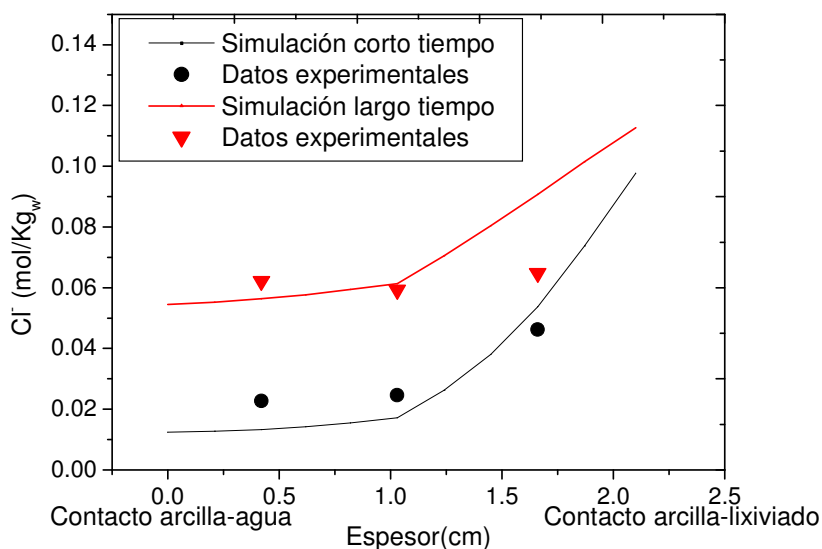


Figura 5.19: Comparación de la difusión de Cl^- de la simulación con la concentración del anión experimental para la arcilla de Bailén después del experimento de corta y larga duración. El contacto arcilla – agua presenta un $D_e = 9,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. El contacto arcilla – lixiviado presenta un $D_e = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

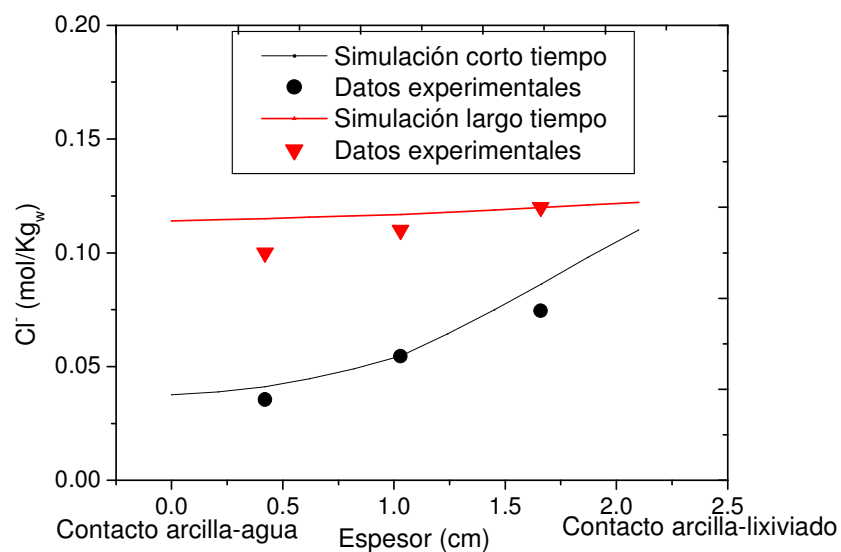


Figura 5.20: Comparación de la difusión de Cl^- de la simulación con la concentración del anión experimental para la arcilla de El Papiol después del experimento de corta y larga duración. $D_e = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Los valores de cationes intercambiables XNH_4 y XNa en el modelo se aproximan a los valores experimentales, (Figuras 5.21 – 5.23), se aprecia un aumento importante de XNH_4 en el contacto arcilla-lixiviado.

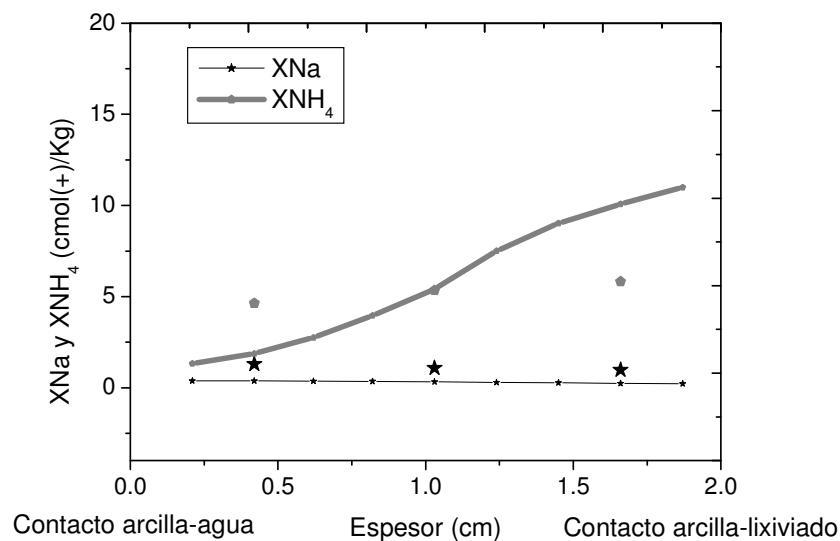


Figura 5.21: Comparación de la concentración de XNa y XNH_4 de la simulación con la concentración experimental para la arcilla de Ariño después del experimento de larga duración.

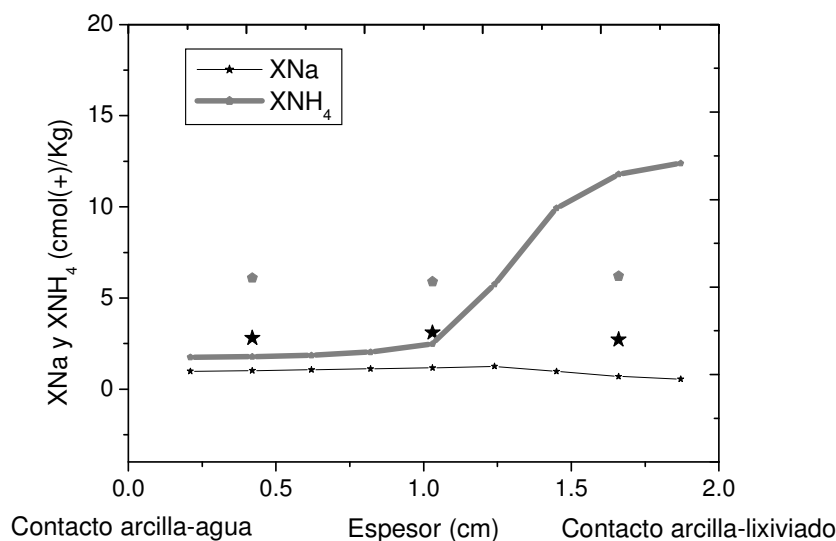


Figura 5.22: Comparación de la concentración de XNa y XNH_4 de la simulación con la concentración experimental para la arcilla de Bailén después del experimento de larga duración.

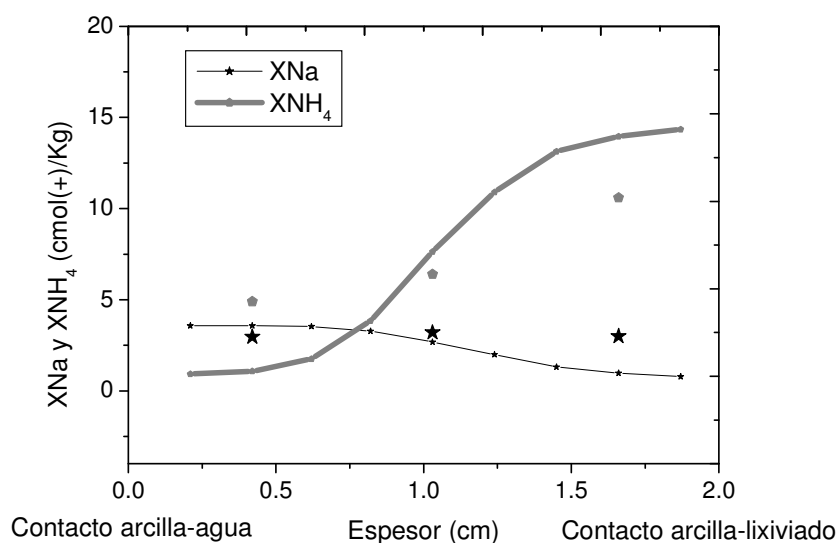


Figura 5.23: Comparación de la concentración de XNa y XNH_4 de la simulación con la concentración experimental para la arcilla de El Papiol después del experimento de larga duración.

Los contenidos de SO_4^{2-} experimentales (procedentes de un extracto acuoso), son valores más altos que los valores del mismo anión en la salida del modelo. Este hecho se debe a que los valores experimentales corresponden con el SO_4^{2-} total de la muestra (SO_4^{2-} del agua de poro más SO_4^{2-} del yeso), mientras que el SO_4^{2-} de la modelización corresponde únicamente con la concentración del mismo en el agua de poro. Por esta razón, no se pueden comparar los valores directamente, a no ser que se realice una extracción del agua de poro mediante squeezing.

Con el fin de solucionar este problema, se ha forzado la precipitación de yeso y calcita a partir de los datos experimentales de Ca^{2+} , CO_3^{2-} y SO_4^{2-} de las arcillas con la ayuda del programa de simulación PHREEQC. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Valores calculados con PHREEQC de SO_4^{2-} en el agua de poro, contenido en yeso y contenido en calcita de las muestras de Ariño y Bailén después del ensayo de larga duración, a partir de los datos experimentales extraídos mediante un extracto acuoso. A1_L y B1_L: sección en el contacto arcilla-lixiviado. A2 y B2: sección a 1 cm del contacto con el lixiviado. A3_L y B3_L: sección en contacto con el agua.

Arcilla	Sulfato agua poro (mol/kg _w)	Calcita precipitada (moles)	Yeso precipitado (moles)
A1_L	0,0008	-	0,184
A2	0,0007	-	0,198
A3_A	0,0012	-	0,124
B1_L	0,0055	0,401	0,144
B2	0,0213	0,368	0,029
B3_A	0,0032	0,402	0,058

El proceso de sulfato-reducción en los modelos de Bailén y Ariño de los experimentos de larga duración, supone una disminución en el contenido de SO_4^{2-} en el agua de poro de la arcilla del contacto arcilla-lixiviado, asociado a la oxidación del CH_3COO^- . Esta disminución también es detectada en los datos experimentales de las dos arcillas estudiadas, siendo más notable en el caso de Bailén (Figuras 5.24 – 5.25).

Gracias a estas simulaciones de validación se pueden corroborar las constantes de intercambio catiónico y los coeficientes de difusión, calculados para las arcillas con esmectita (Bailén y El Papiol), ya que en ambos casos los modelos del experimento de larga duración simulan de forma aproximada los valores experimentales de las arcillas. En el caso de Ariño sólo se ha podido validar las constantes de intercambio, ya que el modelo numérico no es capaz de simular los datos de Cl^- . La razón de este hecho, es que la arcilla de Ariño es rica en caolinita y por tanto, su comportamiento ante una disolución salina es distinto al de las arcillas con esmectita. Debido a la composición mineralógica de la muestra, la retención de iones está ligada al pH de la muestra, de tal modo que cuando el pH es ácido, las terminaciones hidroxilo de las superficies se protonan y se cargan positivamente. Una explicación a la falta de ajuste de Cl^- es la existencia de una porción de posiciones superficiales con carga positiva en la superficie de la caolinita a $\text{pH} < 6$ debido a la protonación de los hidroxilos superficiales (Herrington y col., 1992). Esto implica la posibilidad de retención superficial de Cl^- , sobre todo si parte del sulfato presente se reduce y no compite por estas posiciones. En cualquier caso, al no poder ajustar el cloruro no ha sido posible establecer una simulación numérica realista de estos ensayos a largo plazo. En un futuro se deberán tener en cuenta constantes de adsorción superficial específica cuando predominen minerales de composición caolinítica.

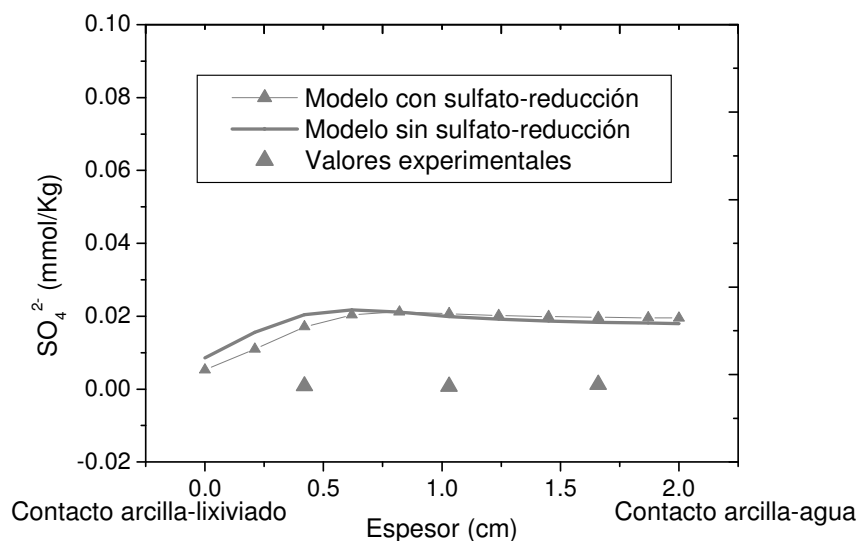


Figura 5.24: Comparación de la concentración de SO_4^{2-} de la simulación con la concentración experimental para la arcilla de Ariño después del experimento de larga duración.

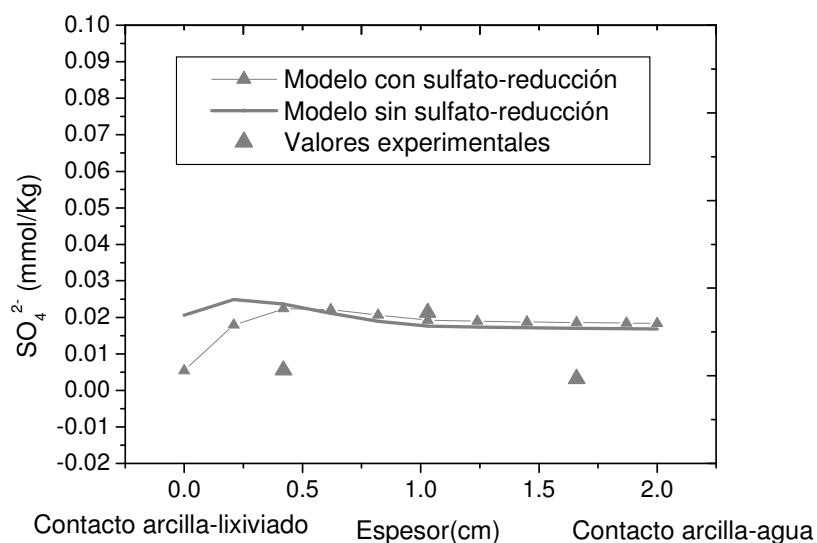


Figura 5.25: Comparación de la concentración de SO_4^{2-} de la simulación con la concentración experimental para la arcilla de Bailén después del experimento de larga duración.

Para finalizar, se ha podido validar la tasa de sulfato-reducción utilizada en la arcilla de Bailén y Ariño, ya que como se comprueba en los modelos, se produce una reducción del anión, asociada a la reducción del acetato en el modelo.

A la vista de los resultados, se seleccionaron las arcillas de Bailén y El Papiol para realizar un estudio del comportamiento de las arcillas a largo plazo. En el siguiente apartado (“Validación del Modelo y Discusión de los Resultados”), se presentan los

modelos de los ensayos de macroescala de Bailén y El Papiol, el modelo del ensayo de validación de la arcilla de Bailén en contacto con el lixiviado ácido (L3) y un modelo del caso de un vertedero real emplazado sobre la arcilla de El Papiol. En todos los casos se utilizarán los parámetros calculados en las simulaciones a microescala con el fin de validar dichas simulaciones.

5.2. Pruebas con otros códigos de simulación.

5.2.1. Modelos de CodeBright.

Para la simulación mecánica de los experimentos de densidad mediante la técnica del mercurio de la arcilla de El Papiol y Bailén, se utilizó un modelo constitutivo mecánico, el Modelo Básico de Barcelona (BBM) (Alonso y col., 1990) implementado al programa de códigos finitos CodeBright (Olivella y col., 1994; Departamento de Ingeniería del Terreno, 2002). En la modelización numérica se consideró una malla unidimensional de 2 cm de longitud, dividida en 51 nodos y 50 elementos de igual tamaño. Como ya se ha explicado, esta simulación se realizó con los datos obtenidos con la técnica del mercurio, por lo que los datos hay que estudiarlos con cautela.

El BBM es un modelo elasto-plástico diseñado para estudiar el comportamiento tensión-deformación de suelos no saturados (Alonso y col., 1990). Este modelo, es una ampliación del elástico-plástico CamClay modificado (Roscoe y Burland, 1968), en el cual se asume que cambios en el volumen están acompañados de cambios en las presiones efectivas mediante la siguiente relación (Wood, 1990) (5.3):

$$\delta \epsilon_p^e = \kappa \frac{\delta p'}{vp'} \quad (5.3)$$

Las variables independientes que intervienen son la succión y la tensión neta.

Una modelización del comportamiento termo-hidro-mecánico y químico de una hipotética arcilla expansiva compactada necesita una detallada caracterización del material tanto de sus propiedades mecánicas como de sus propiedades geoquímicas. Para llevarse a cabo esta simulación se ha tomado de la literatura algunos parámetros mecánicos de arcillas expansivas utilizadas como barreras en emplazamientos de residuos radiactivos (do N. Guimaraes 2002; Villar y col., 2008).

Intentando reproducir numéricamente el ensayo, se consideró que la succión osmótica a la que está sometida la pastilla de arcilla es igual a la succión total, ya que al ser una muestra saturada, la succión matricial es cero. Para el cálculo de la succión osmótica a la que están sometidas las arcillas antes y después del experimento se utilizó la ecuación (5.4). La actividad del agua de poro se determinó mediante el programa de modelización geoquímica PHREEQC, versión 17 (Pakhurst y Appelo, 1999). Los resultados se pueden observar en la Tabla 5.6.

$$\pi = -1^{-6} \frac{RT}{v_w} \ln(a_w) \quad (5.4)$$

Donde:

π : Succión osmótica (MPa)

R : Constante de los gases perfectos ($8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Temperatura (K)

v_w : volumen molar de agua (m^3/mol)

a_w : actividad del agua

Tabla 5.6: Succión osmótica y Actividad del agua del agua de poro para las arcillas Bailén y El Papiol.

Arcilla	Actividad agua de poro	Succión osmótica (MPa)
Bailén ₀	0,995	0,68
Bailén _f	0,994	0,81
El Papiol ₀	0,999	0,13
El Papiol _f	0,998	0,27

Bailén₀: Datos arcilla de Bailén antes del experimento de difusión; **Bailén_f**: Datos arcilla de Bailén después del experimento de difusión; **El Papiol₀**: Datos arcilla de El Papiol antes del experimento de difusión; **El Papiol_f**: Datos arcilla de El Papiol después del experimento de difusión.

En cuanto a los resultados obtenidos con CodeBright se ha podido simular la porosidad de la arcilla, ya que los datos numéricos se aproximan mucho a los datos experimentales obtenidos en el laboratorio, como se puede apreciar en las Figuras 5.26 y 5.27.

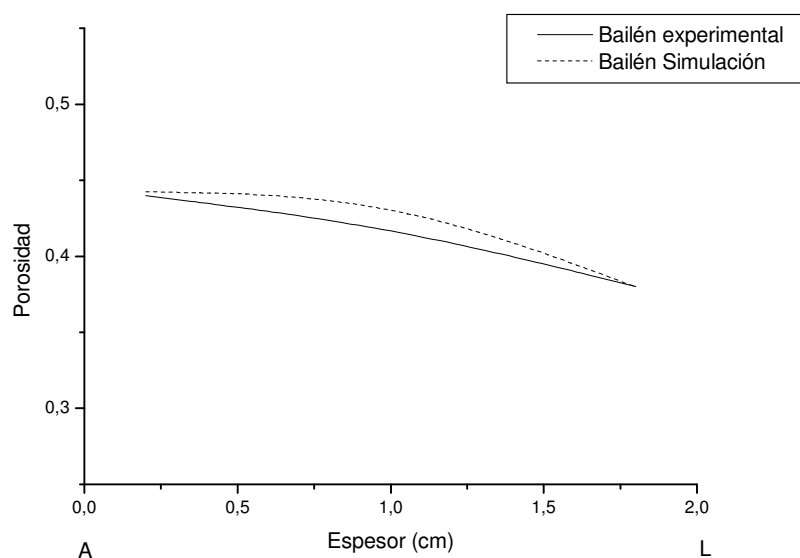


Figura 5.26: Simulación numérica y datos de porosidad experimentales para la arcilla de Bailén

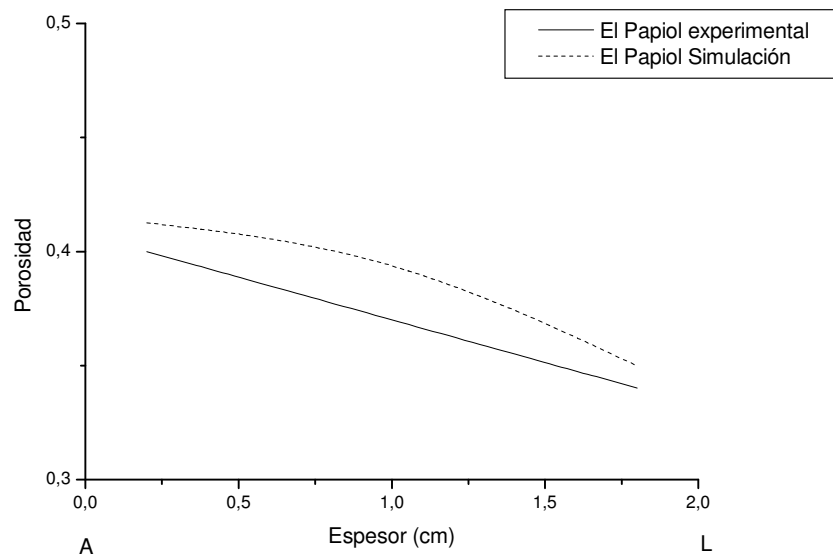


Figura 5.27: Simulación numérica y datos de porosidad experimentales para la arcilla de El Papiol.

En ambas arcillas (Bailén y El Papiol) se aprecia una disminución en la porosidad en las secciones cercanas al lixiviado debido a un aumento de la succión osmótica.

Al representar la variación del volumen y las tensiones efectivas en función del tiempo, se observa una disminución del volumen al aumentar la tensión para las dos arcillas, siendo, esta disminución de volumen más notable para la arcilla de El Papiol, lo que concuerda con los datos mineralógicos, ya que posee mayor porcentaje de minerales expansibles. Sin embargo, no lo hace con los datos de superficie específica BET, ya que los valores de este parámetro y sus variaciones, achacables a cambios de volumen son mayores en la arcilla de Bailén que en la arcilla de El Papiol (Figuras 5.28 y 5.29). De hecho, la arcilla de El Papiol con mayor contenido en esmectita, destaca por su baja superficie específica con respecto a las demás. Esto también se refleja en coeficientes de difusión altos para el transporte de Cl^- en relación con lo esperable de una arcilla expansiva con capacidad para “cerrar” o disminuir el tamaño de los poros durante la hidratación de la misma.

La difusión de las sales a través de las arcillas saturadas produce una consolidación osmótica, generándose presiones de poro positivas que se disipan a lo largo del tiempo (do N. Guimaraes, 2002). Este hecho produce una retracción de la microestructura, lo que se ve reflejado como cambios irreversibles en la macroestructura.

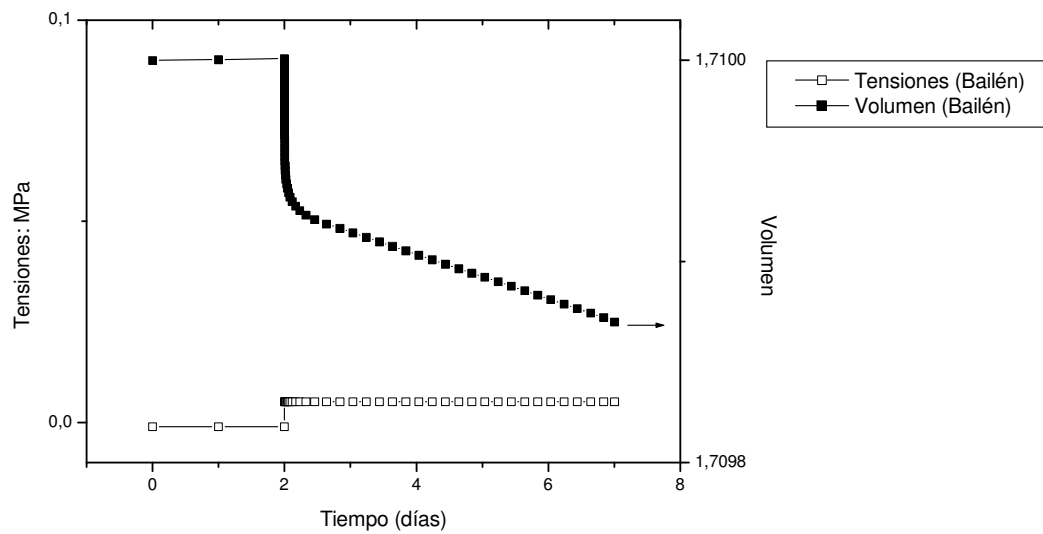


Figura 5.28: Variación del volumen y de las tensiones efectivas en función del tiempo para la arcilla de Bailén.

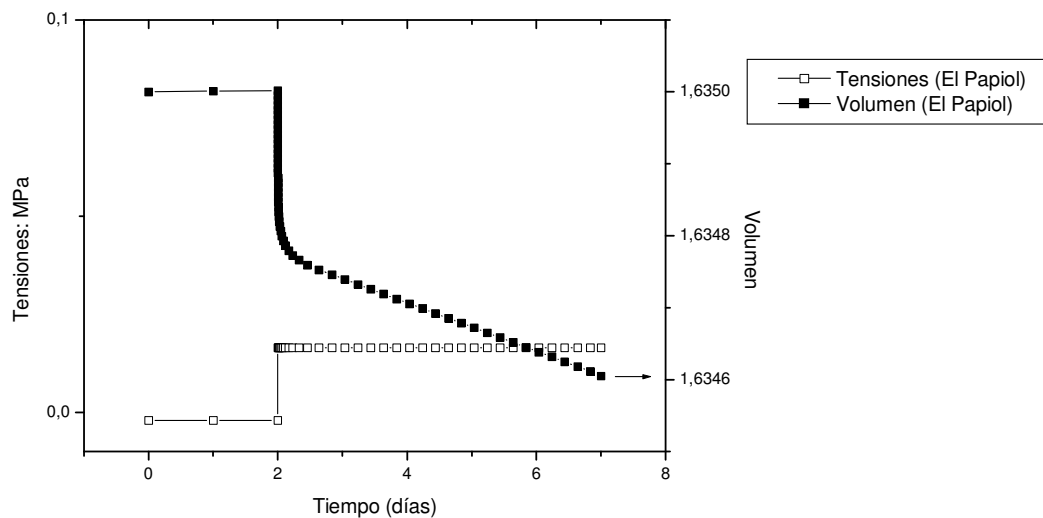


Figura 5.29: Variación del volumen y de las tensiones efectivas en función del tiempo para la arcilla de El Papiol.

En el experimento de difusión se producen dos procesos:

- Retracción de la microestructura debido a un aumento en la succión osmótica, es decir, se produce una disminución en la presión de hinchamiento
- Las sustituciones en el complejo de cambio tienden a expandir la microestructura, es decir, un aumento de la presión de hinchamiento.

Las limitaciones encontradas en la utilización de este modelo son:

- El modelo no simula las principales reacciones que tienen lugar en el experimento, ya que es un programa diseñado para modelar problemas de mecánica de suelos, no problemas geoquímicos.
- La falta de datos mecánicos de los experimentos, hace necesaria la búsqueda de esos datos en la bibliografía, por lo que el número de incógnitas es muy elevado. En un futuro, para realizar simulaciones del comportamiento mecánico de los experimentos con CodeBright se debería realizar una buena caracterización mecánica de los materiales. Se deberían realizar ensayos edométricos de hinchamiento, al igual que ensayos encaminados a determinar la doble porosidad de la arcilla (test de porosidad de intrusión de mercurio).
- El programa no considera el cálculo de la succión osmótica de un suelo, solo considera los cambios producidos en la succión matricial debidos a hidratación o desecación de un suelo. Este problema se puede solucionar realizando simulaciones con el programa BExMC. El programa BExM fue ampliado por [do N. Guimaraes, \(2002\)](#) al incorporar variables geoquímicas al modelo utilizado, originando el BExMC. Estas variables son la succión osmótica y la capacidad de intercambio catiónico para el caso de la microestructura.

5.2.2. Modelos de PHREEQC

Se realizó una prueba con PHREEQC para simular el comportamiento de la arcilla de El Papiol en el experimento de larga duración. Para llevar a cabo la simulación, se ha dividido al modelo en 24 celdas unidimensionales (Figura 5.30), de las cuales, las 20 primeras corresponden con el tanque de lixiviado, las tres siguientes corresponden con la pastilla de arcilla y la última con el tanque del agua. Para evitar errores en la simulación, el volumen de fluido que pasa por cada celda se mantiene constante.

Las condiciones de contorno en el contacto lixiviado-arcilla y arcilla-agua se han definido como un flujo constante, es decir, solo tiene en cuenta el transporte de solutos por difusión.

Al igual que con el programa RetrasoCodeBright, todos los datos obtenidos en el laboratorio deben ser transformados en función del agua que existe en un kilogramo de material saturado.

En el modelo realizado para simular el comportamiento de la arcilla de El Papiol, las únicas fases minerales que se tuvieron en cuenta fueron los carbonatos. El resto de las fases minerales no se consideraron en el modelo ya que gracias a los experimentos de difusión realizados con esta arcilla se pudo comprobar que no existieron importantes variaciones mineralógicas al finalizar el ensayo.

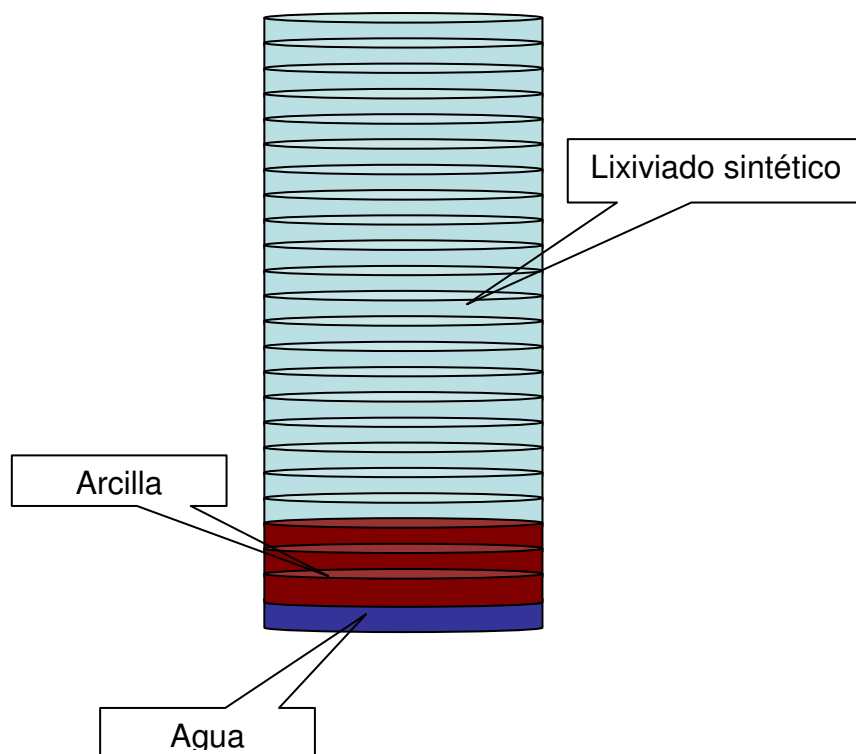


Figura 5.30: Esquema de la simulación

La arcilla se ha simulado como un material X con un agua de poro en equilibrio con las fases minerales calcita y dolomita a un pH de 9 (en el modelo el pH es el encargado de realizar el balance de cargas). A la dolomita se le ha puesto la condición de disolución, mientras que a la calcita la condición contraria.

Debido a que la principal reacción geoquímica que tiene lugar en el experimento es el intercambio catiónico y debido también a que la esmectita e illita son los minerales que van a jugar un papel importante en este intercambio, la fracción arcillosa se ha definido en el modelo teniendo en cuenta la composición de sus cationes intercambiables.

Por último, el transporte difusivo se ha efectuado en un solo paso de 60 días de duración (tiempo de la fase de difusión en el ensayo de laboratorio). Los modelos se han realizado a diferentes coeficientes de difusión con el fin de determinar el más apropiado para los cationes intercambiables NH_4^+ y Na^+ y el anión Cl^- (sales que son incorporadas al sistema desde el lixiviado).

Los resultados muestran que tanto el catión NH_4^+ como el catión Na^+ intercambiables presentan un coeficiente de difusión entorno a $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ya que los valores del modelo se aproximan bastante tanto en forma como en magnitud a los valores de NH_4^+ y Na^+ intercambiables (Figura 5.31).

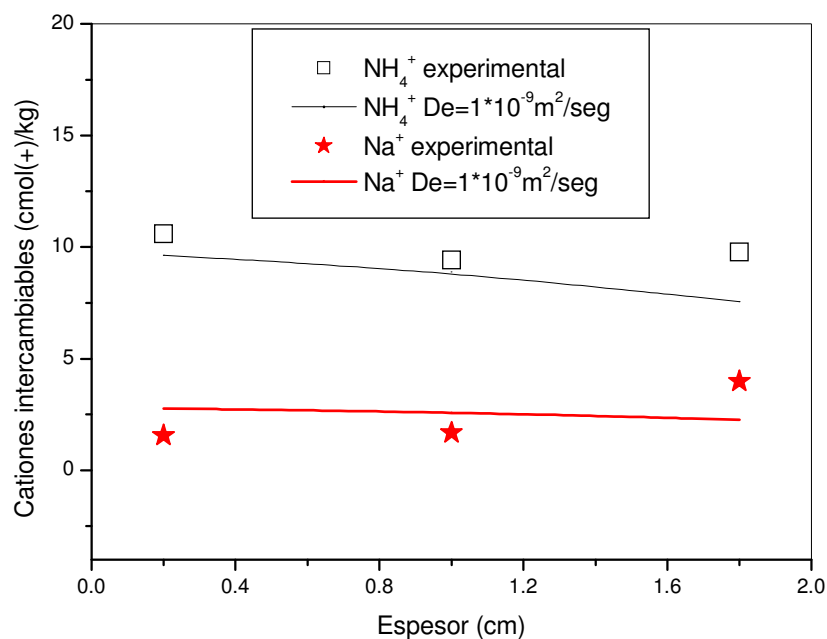


Figura 5.31: Resultados de NH_4^+ y Na^+ intercambiables.

En el caso del Cl^- (Figura 5.32), el coeficiente de difusión obtenido con el PHREEQC está entre $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ y $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Como se puede apreciar en la figura, los valores experimentales se encuentran entre los obtenidos para los dos coeficientes de difusión.

Si se intenta ajustar más el modelo, se puede comprobar que para un coeficiente de $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ó $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, los valores de cloruro soluble se aproximan más a los datos experimentales (Figura 5.33).

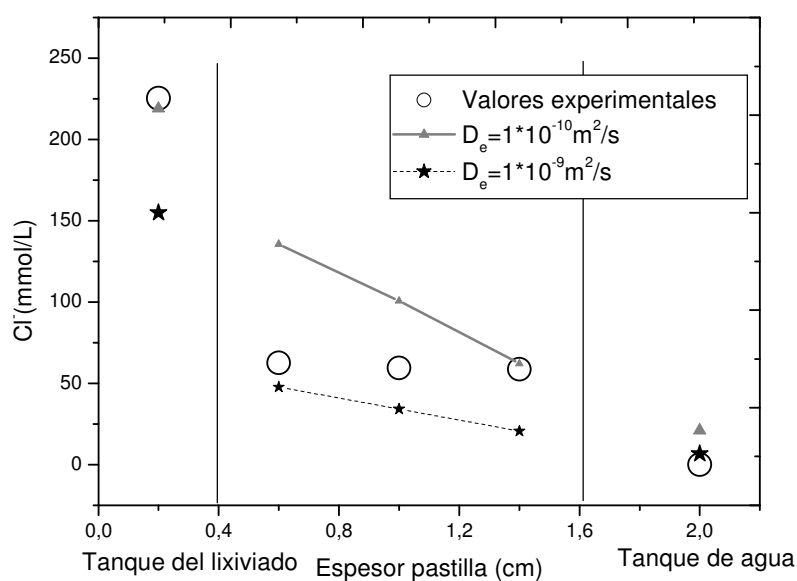


Figura 5.32: Resultados de cloruro soluble experimentales y simulados con un coeficiente de difusión de $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ y $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

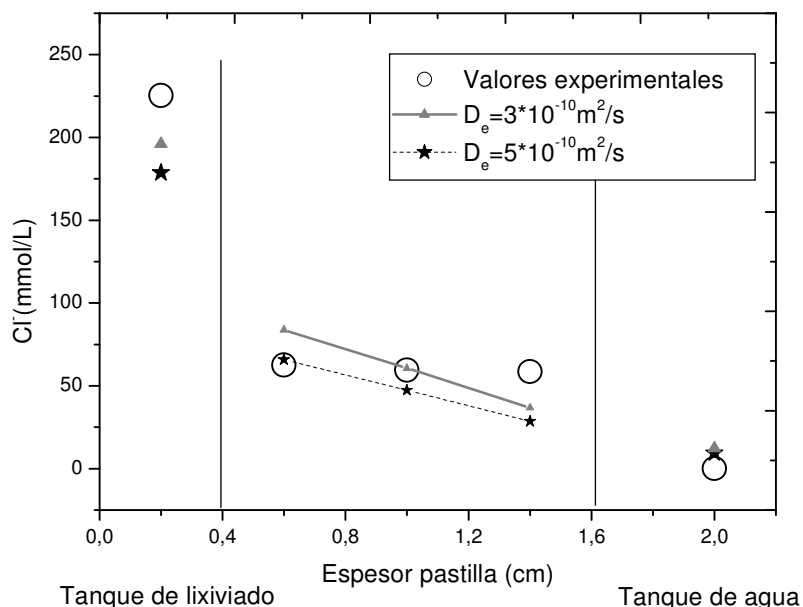


Figura 5.33: Resultados de cloruro soluble experimentales y simulados con un coeficiente de difusión de $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ y $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

En cuanto a las variaciones mineralógicas, como se explicó anteriormente en el apartado de datos experimentales, al finalizar el experimento de difusión se produce una pequeña disolución de dolomita y precipitación de calcita en el contacto arcilla-lixiviado. El modelo obtenido con el código geoquímico también presenta esta variación en los carbonatos para todos los coeficientes de difusión (Tabla 5.7).

Tabla 5.7: Resultados de la simulación en la concentración de los carbonatos.

	Calcita (mol/l)	Dolomita (mol/l)
Datos de partida	2,65	0,49
Celda 1	3,13 - 3,21	0,36
Celda 2	2,98 - 3,03	0,36
Celda 3	2,93 - 2,96	0,36 - 0,41

Para finalizar, el pH en el extracto acuoso presenta un valor medio de 8,85, sin embargo en la simulación el pH del agua de poro presenta valores más ácidos (en torno a 7,5-6,5) (Tabla 5.8). Como se explicó en la simulación realizada con RetrasoCodeBright, este hecho está relacionado con la disolución de los carbonatos en el proceso de extracción del agua de poro mediante un extracto acuoso.

Tabla 5.8: Resultados de pH experimentales y de la simulación a diferentes coeficientes de difusión.

pH experimental	$D_e = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	$D_e = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$D_e = 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$D_e = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
Celda 1	7,69951	6,88413	7,22084	6,32662
Celda 2	7,69469	6,82905	7,18509	6,26074
Celda 3	7,71858	6,84287	7,19769	6,32388

Limitaciones encontradas con PHREEQC:

- El programa no permite simular cambios en las porosidades de los materiales. Aunque los coeficientes de difusión estén relacionados con la porosidad efectiva de los materiales, no se pueden introducir esos datos en el modelo.
- El modelo generado no fue capaz de reproducir los cambios en el resto de los cationes intercambiables a pesar de introducir en el modelo la composición inicial del complejo de cambio. Además, se tuvieron que utilizar diferentes coeficientes de difusión para simular los cationes ($D_e = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) y los aniones ($D_e = 5 \cdot 10^{-10} - 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$).
- No todas las bases de datos del programan dan la posibilidad de simular el NH_4^+ y los procesos geoquímicos asociados a este catión.



6. Validación del Modelo y Discusión de los Resultados



6. VALIDACIÓN DEL MODELO Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

6.1. Validación del modelo.

Es importante validar los modelos numéricos realizados mediante su utilización en ensayos a escala macroscópica o ensayos de campo ([Committee to Assess the Performance of Engineered Barriers, 2007](#)). Por esta razón, los modelos generados de los ensayos a microescala han sido sujetos a validación con los ensayos a macroescala de columnas de 0,5 m de espesor, con el caso de un vertedero real y con el ensayo de validación de la arcilla de Bailén.

Las arcillas elegidas para la realización de estos modelos son las arcillas de Bailén y El Papiol debido a que se han obtenido mejores resultados de simulación y a su composición mineralógica, de naturaleza heterogénea, conteniendo un pequeño porcentaje de arcillas expansivas entre el 12 y el 16 % y carbonatos como minerales accesorios moderadamente solubles. Esta composición es relativamente común en las materias primas cerámicas en España. La diferencia principal entre ambos materiales es su contenido en sales solubles, ya que Bailén presenta altos contenidos de cationes y aniones en el agua de poro y El Papiol bajas concentraciones de los mismos.

6.1.1. Modelos de los ensayos a macroescala. Columnas de 0,5m de espesor.

Se ha seleccionado una columna de 0,5 m por cada tipo de material. En ambos casos se ha modelado el ensayo que estuvo en contacto con el lixiviado acetogénico, L3, que por su naturaleza sintética presenta una composición controlada al inicio. La concentración de Cl^- y XNH_4 se han tomado como referencia debido a que estos iones son incorporados por el lixiviado y no forman parte del agua de poro original de las arcillas. De esta forma se puede comprobar la validez de los coeficientes de difusión de los solutos conservativos a través de las arcillas compactadas y las constantes de intercambio catiónico, calculados para los ensayos de laboratorio a microescala.

6.1.1.1. *Ensayos a macroescala de la arcilla de Bailén.*

Como partida se ha tomado el modelo a microescala de la arcilla de Bailén y se ha cambiado el tiempo (4 años), el espesor de la arcilla (0,5 m) y la composición del lixiviado (L3).

La concentración de Cl^- se ha simulado con tres coeficientes de difusión (desde el contacto con el lixiviado hasta 0,5 m de profundidad: $D_e=9,5\cdot10^{-11}$, $5,5\cdot10^{-11}$ y $1,5\cdot10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$). Para estos coeficientes, el cloruro de la simulación presenta valores cercanos a la concentración del anión medida experimentalmente (Figura 6.1). Si se comparan los coeficientes de difusión del ensayo a microescala con los utilizados en este modelo, se aprecian pequeñas variaciones (Tabla 6.1). Estas pequeñas modificaciones son debidas a las condiciones en las que estuvieron las columnas, la arcilla no estaba confinada por lo que se dejó que expandiera libremente, presentando porosidades mayores en el contacto con el lixiviado que en profundidad, lo que modifica los coeficientes de difusión. Por otro lado el extremo más profundo es un límite cerrado que no está en contacto con una reserva de agua destilada.

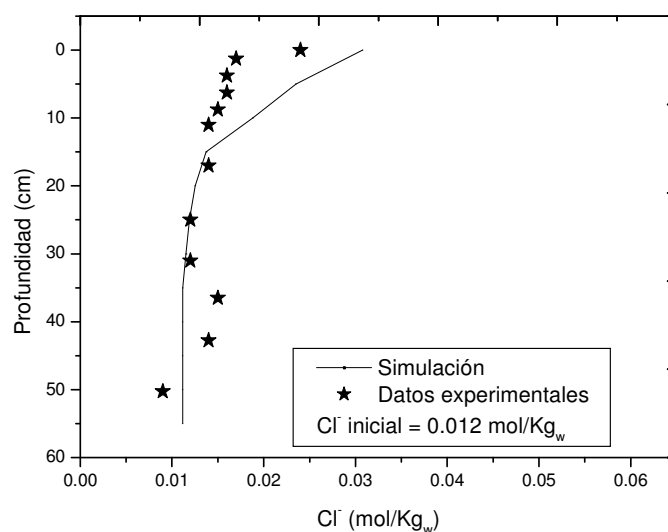


Figura 6.1: Comparación de los resultados experimentales y de la simulación de Cl^- en la columna de 0,5 m de espesor de Bailén en contacto con L3.

Tabla 6.1: Comparación de los coeficientes de difusión (m^2/s) del ensayo a micro y macroescala.

Sección	D_e (m^2/s)	
	Microescala	Macroescala
Contacto lixiviado	$D_e=1,5 \cdot 10^{-11}$	$D_e=9,5 \cdot 10^{-11}$
Centro de la pastilla	-	$D_e=5,5 \cdot 10^{-11}$
Parte inferior	$D_e=9,5 \cdot 10^{-11}$	$D_e=1,5 \cdot 10^{-11}$

Los datos de XNH_4 experimentales y de la simulación reflejan una importante concentración del catión en los primeros centímetros de la columna que se disipa en profundidad. Los datos analíticos y de la simulación se aproximan en magnitud pero no ajustan a la forma de la curva, ya que a 0,5 m de profundidad, se han detectado valores más bajos de NH_4 en los experimentos que en la simulación (Figura 6.2). Este desajuste se interpreta por la existencia de una variación continua de la densidad en la probeta que no es posible simular con tres zonas de porosidad o de difusión diferentes. No obstante, la magnitud del intercambio si valida las constantes empleadas.

La disolución de carbonatos detectada en los ensayos a macroescala con Bailén en contacto con L3, no es simulada por el modelo. En la simulación se produce la disolución de dolomita pero no de calcita, ya que la incorporación de sulfato-reducción en el modelo, provoca la disolución de yeso y precipitación de los carbonatos (Figura 6.3). De hecho, la disminución de calcita en la interfase está dentro del error experimental y las magnitudes de precipitación simuladas no superan el 1% en peso, siendo así compatibles con los resultados experimentales. Es importante destacar que el frente reactivo en la Figura 6.3 afecta a los 10 primeros cm en la probeta, lo que coincide con una mayor incorporación de NH_4^+ en el complejo de cambio. La reducción del SO_4^{2-} y la precipitación de calcita con un ligero aumento del pH hacen disminuir la concentración de Ca^{2+} en disolución, favoreciendo la entrada de NH_4^+ , lo cual es compatible con los resultados del modelo. No obstante y dado el largo lapso de tiempo

que se ha mantenido el experimento, se decidió hacer con esta misma arcilla un ensayo de validación para tratar de ajustar mejor los resultados numéricos.

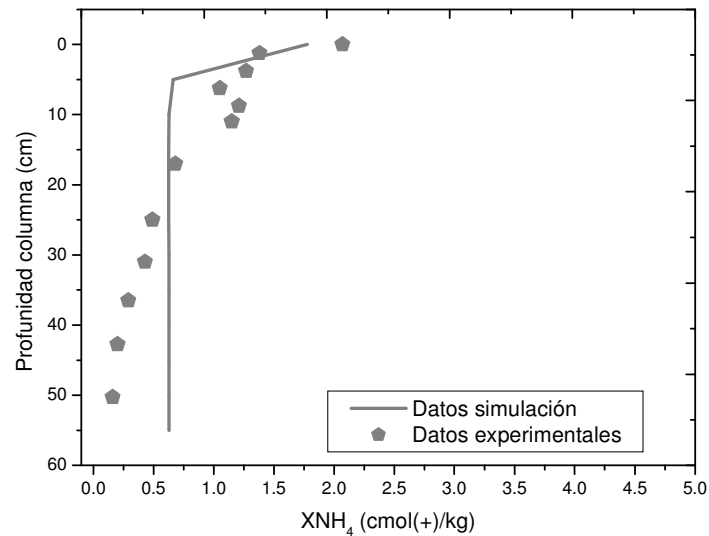


Figura 6.2: Comparación de los resultados experimentales y de la simulación de XNH_4 en la columna de 0.5 m de espesor de Bailén en contacto con L3.

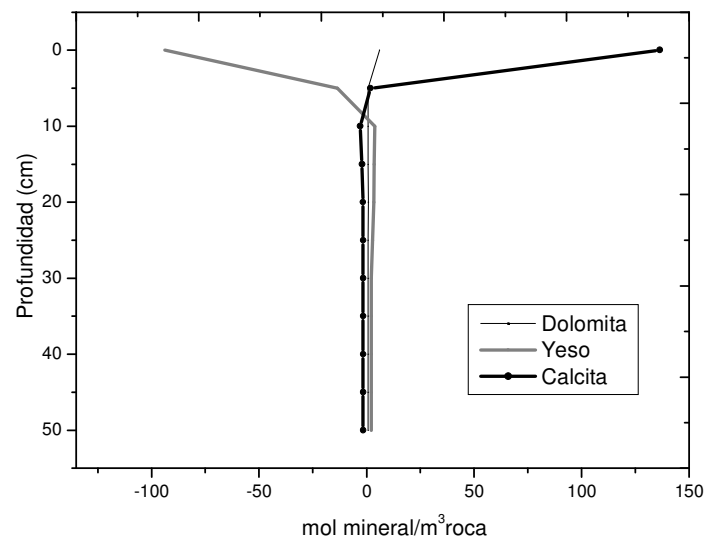


Figura 6.3: Evolución de la mineralogía en la columna de 0.5 m de espesor de Bailén en contacto con L3.

6.1.1.2. Ensayos a macroescala de la arcilla de El Papiol.

Siguiendo la metodología descrita arriba, se ha realizado un modelo para la arcilla de El Papiol en contacto con el lixiviado acetogénico (L3). Como partida se ha tomado el modelo a microescala de la arcilla de El Papiol y se ha cambiado el tiempo (6 meses), el espesor de la arcilla (0,5 m) y la composición del lixiviado (L3).

El Cl^- simulado presenta valores cercanos a la concentración del anión obtenidos experimentalmente. Aunque la curva no se ajusta perfectamente, sí que se simula razonablemente su forma y magnitud (Figura 6.4). El desajuste es menor que en el caso anterior modelo y radica en las condiciones de contorno de las arcillas en los ensayos a macroescala y la expansión de la arcilla en el contacto con el lixiviado. Este cambio en el volumen de las muestras, provoca un aumento en la porosidad de las mismas y por tanto, una disminución en los coeficientes de difusión. Por esa razón, se ha utilizado un coeficiente de difusión mayor ($2,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) en este modelo que en los modelos que corresponden a los ensayos a microescala ($D_e = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$).

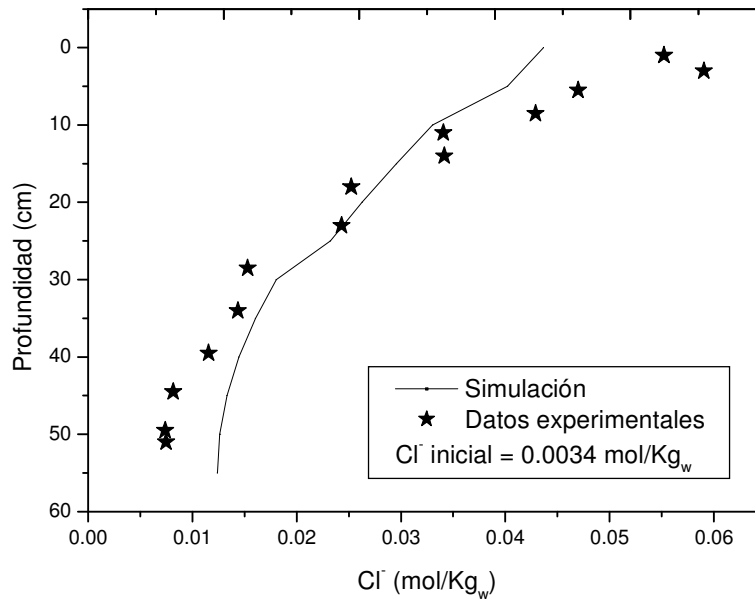


Figura 6.4: Comparación de los datos de Cl^- experimentales y de la simulación en el ensayo a macroescala de la arcilla del El Papiol en contacto con L3.

Durante el desarrollo del proyecto de investigación en el que se enmarca esta Tesis Doctoral, el equipo de investigación del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), calculó las porosidades (n) de las muestras de la arcilla de El Papiol en las probetas de 0,5 m de espesor a partir de los datos disponibles de humedad (w) y la densidad del agua (ρ_{agua}) y la densidad de la roca (ρ_{roca}) de la siguiente forma (6.1):

$$n = \frac{w \cdot \rho_{\text{roca}}}{\rho_{\text{agua}} + w \cdot \rho_{\text{roca}}} \quad (6.1)$$

Se detectaron mayores porosidades en el contacto con el lixiviado que en profundidad (Figura 6.5), lo que corrobora los resultados obtenidos en la validación del modelo (Figura 6.4).

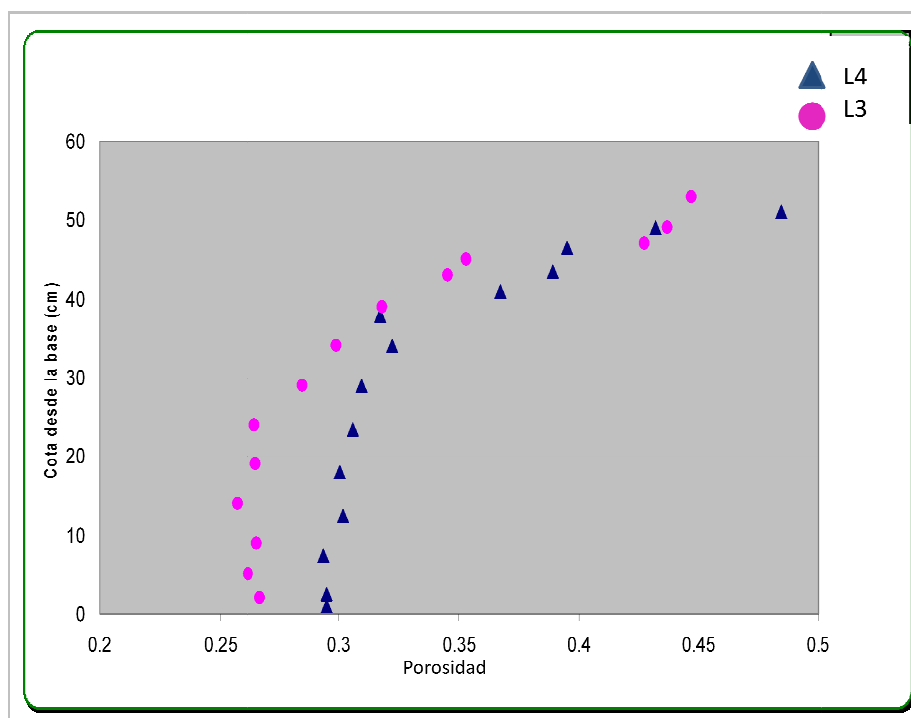


Figura 6.5: Variaciones de la porosidad de las muestras de El Papiol después del ensayo a macroescala en contacto con los lixiviados L3 y L4 (Imagen modificada de: [GEOCISA y UAM, 2010](#)).

Los datos de XNH_4 experimentales y de la simulación permiten confirmar de nuevo la importante incorporación del catión en el complejo de cambio, asociado a la salida de Ca^{2+} y Mg^{2+} (Figura 6.6). Como se aprecia en la figura citada, existe una buena correlación entre ambos tipos de datos. En este caso el ajuste de los resultados es mejor que en el caso de la arcilla de Bailén, hecho que también sucedía en los ensayos a microescala para el comportamiento de los cationes intercambiables a largo plazo.

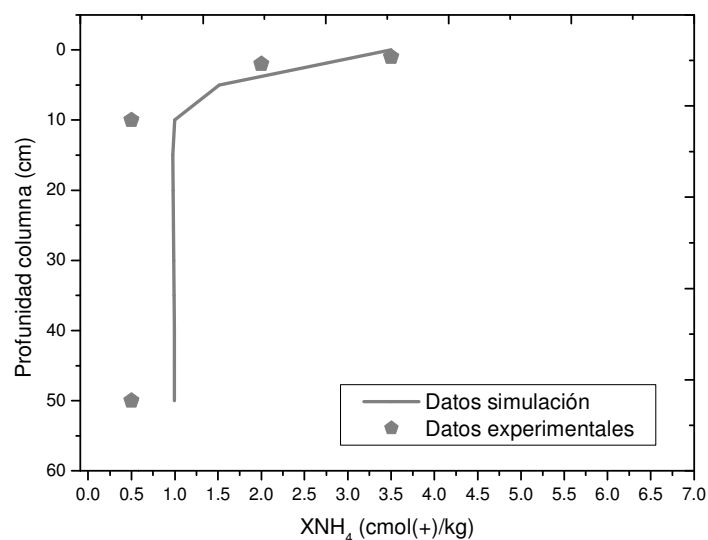


Figura 6.6: Comparación de los datos de XNH_4 experimentales y de la simulación en el ensayo a macroescala de la arcilla del El Papiol en contacto con L3.

Desde un punto de vista mineralógico, la disolución de calcita afectó a los primeros centímetros de la probeta, existiendo pequeñas variaciones en la evolución de los carbonatos en profundidad al compararlo con los datos originales de la arcilla de El Papiol. El modelo predice una pequeña disolución de calcita que afecta a toda la probeta (Figura 6.7). Suponiendo que la arcilla presenta una densidad aparente de 2000 kg/m^3 , $0,3 \text{ mol/m}^3$, se conseguiría una disolución menor que 2 ppm en peso, lo que justifica la dificultad de detectar variaciones.

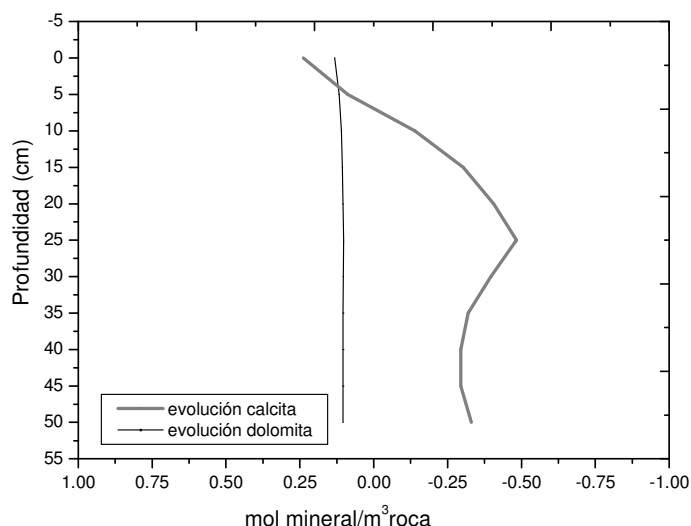


Figura 6.7: Evolución de los carbonatos en la simulación después del ensayo a macroescala de la columna de El Papiol en contacto con L3.

6.1.2. Modelo del ensayo de validación de la arcilla de Bailén.

Las limitaciones encontradas al modelar los ensayos a macroescala, especialmente en el caso de la arcilla de Bailén, han aconsejado la realización de un ensayo con mayor control de las condiciones de contorno (rigidez sin permitir expansión) y en el que los datos químicos de aniones y cationes solubles provengan de experimentos de squeezing en vez de extractos acuosos. Este mayor control en el ensayo de validación de la arcilla de Bailén ha permitido un mejor ajuste de la simulación numérica y una validación más ajustada de los modelos de los ensayos a microescala. Con este modelo, no solo se ha pretendido validar los coeficientes de difusión y las constantes de intercambio, sino que también se ha intentando validar la tasa de sulfato-reducción utilizada en las modelizaciones anteriores.

La curva de Cl^- utilizada se ajusta a la de los valores experimentales utilizado dos coeficientes de difusión ($D_e=1,0 \cdot 10^{-10}$ y $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$), la razón de utilizar un coeficiente mayor en el contacto con el lixiviado que en el fondo de la pastilla es debido a la retracción osmótica y a la posible precipitación de calcita en el contacto con el lixiviado ácido (Figura 6.8).

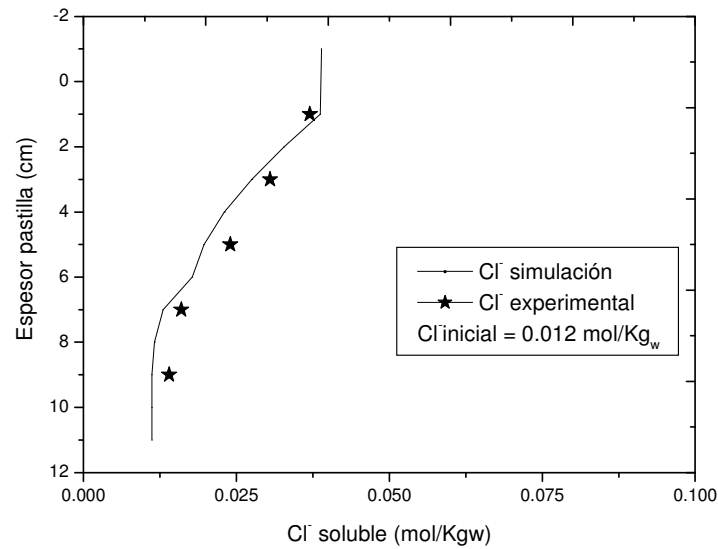


Figura 6.8: Comparación de los datos de Cl^- experimentales y de la simulación en el ensayo de validación con la arcilla de Bailén en contacto con L3.

La concentración de SO_4^{2-} es menor en el contacto con el lixiviado que a los 10 cm de profundidad de la pastilla, tanto en los datos obtenidos por squeezing como en los datos de la simulación debido a la degradación de la materia orgánica por las bacterias sulfato-reductoras. Existe una buena correlación entre ambos tipos de datos, lo que corrobora la tasa de sulfato-reducción utilizada en los modelos a microescala (Figura 6.9).

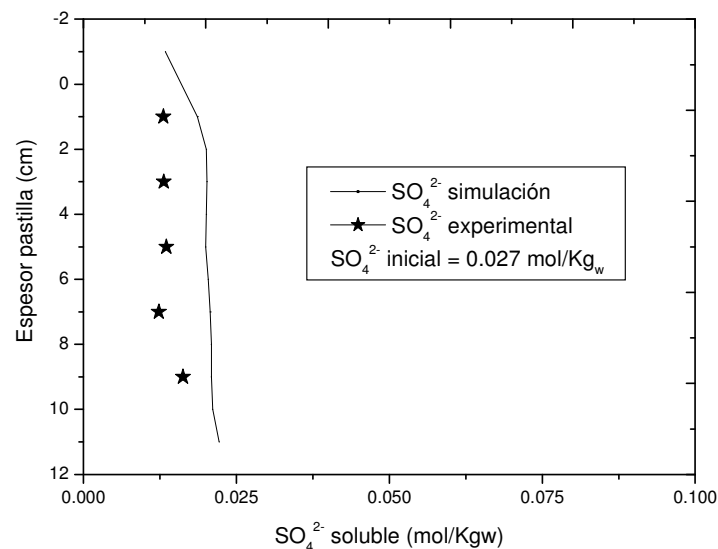


Figura 6.9: Comparación de los datos de SO_4^{2-} experimentales y de la simulación en el ensayo de validación con la arcilla de Bailén en contacto con L3.

El pH experimental y pH de la simulación presentan entre 6,5 y 7,5 en ambos casos (Figura 6.10), sin embargo, el modelo simula pH más ácidos en el contacto con la arcilla que los que se registran experimentalmente.

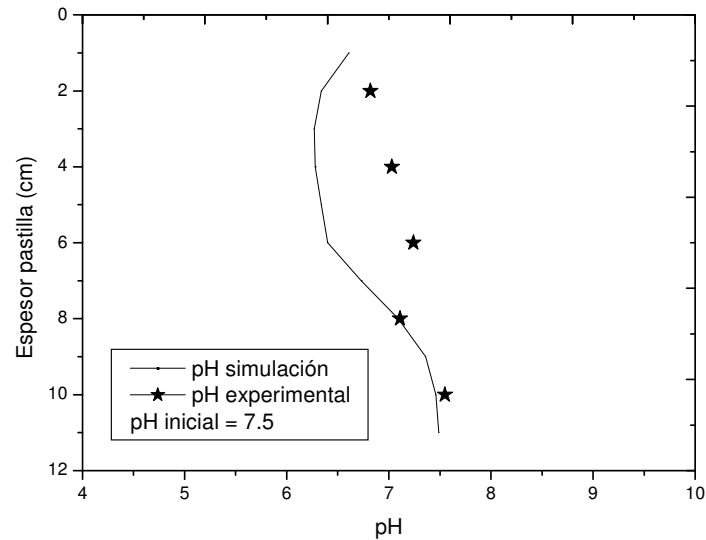


Figura 6.10: Comparación de los datos de pH experimentales y de la simulación en el ensayo de validación con la arcilla de Bailén en contacto con L3.

Los cationes intercambiables de la arcilla después del ensayo de validación presentan valores muy cercanos a los obtenidos en la simulación numérica, aunque el cambio de pendiente es más brusco. Esto implica la validez de las constantes de intercambio utilizadas a falta de investigar procesos de reacción más detallados que expliquen las desviaciones de pH y el aspecto más suavizado de las curvas experimentales. (Figura 6.11).

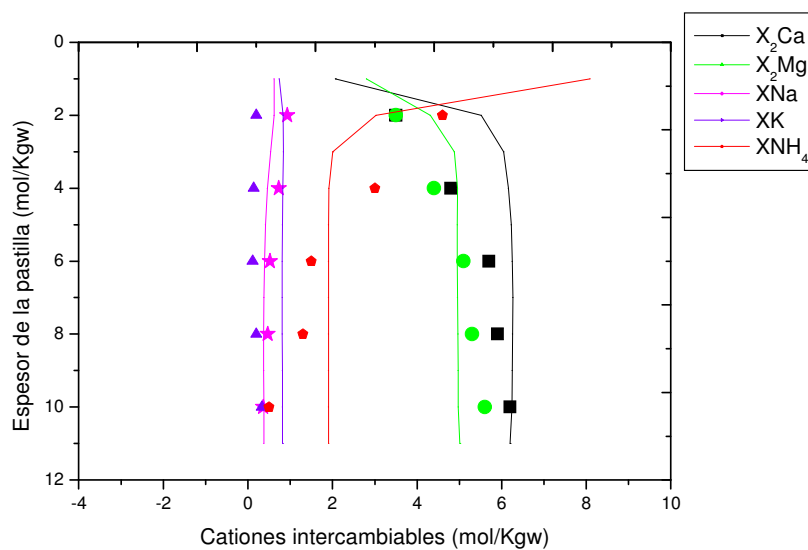


Figura 6.11: Comparación de los datos de cationes intercambiables experimentales y de la simulación en el ensayo de validación con la arcilla de Bailén en contacto con L3.

Para finalizar con los resultados del modelo se observa que precipitan carbonatos (calcita principalmente) en el contacto con el lixiviado (Figura 6.12). Debido a los pH ácidos del lixiviado, se produce la disolución de calcita durante los primeros días de difusión (Figura 6.13). Sin embargo, la posterior salida de Ca^{2+} del complejo de cambio, la incorporación del catión al agua de poro de la arcilla por la disolución del yeso y el aumento de HCO_3^- producido por la sulfato-reducción, provoca la sobresaturación del agua de poro en calcita y su posterior precipitación (Figura 6.12). Este hecho se corrobora con los pH más básicos detectados en el lixiviado después del experimento. El pH ácido del lixiviado (pH=5), aumenta a valores entorno a 6, debido a la regulación de los carbonatos.

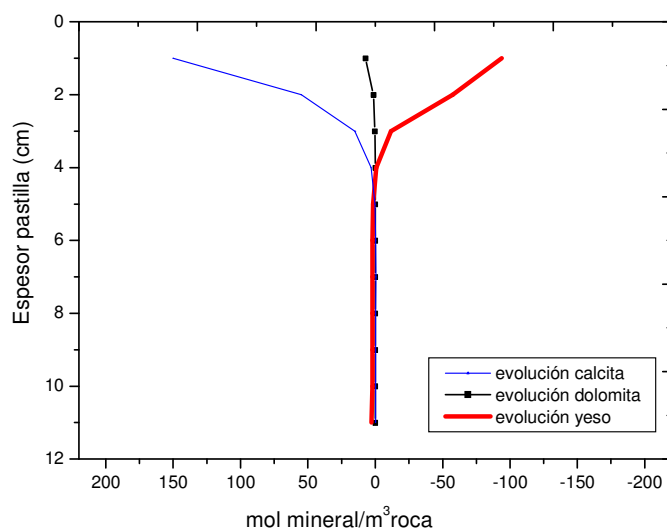


Figura 6.12: Evaluación de la mineralogía en el ensayo de validación con la arcilla de Bailén en contacto con L3.

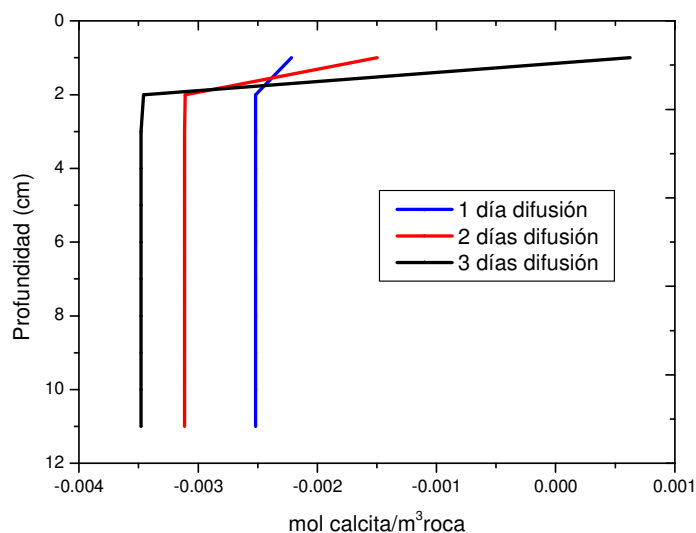


Figura 6.13: Evaluación de la calcita en el ensayo de validación con la arcilla de Bailén en contacto con L3 después de 1, 2 y 3 días de difusión.

A la vista de estos resultados, se puede comprobar que las constantes de intercambio catiónico y la tasa de sulfato-reducción utilizadas en los ensayos a

microescala son constantes válidas que se pueden utilizar en otro tipo de ensayos de difusión. Respecto a los coeficientes de difusión calculados, existen pequeñas variaciones asociadas a la porosidad de las muestras que deberían ser estudiadas más en detalle.

6.1.3. Modelo de un vertedero real.

El último modelo llevado a cabo para la realización de esta Tesis Doctoral, ha sido un modelo numérico de un vertedero real, cuya base estaba compuesta por una arcilla similar a la arcilla de El Papiol. Como simulación de partida se ha tomado la simulación del ensayo a microescala de la arcilla de El Papiol y en dicha simulación se han modificado varios parámetros: el tiempo (20 años), el espesor de la capa arcillosa (2 metros) y la composición del lixiviado (lixiviado L4). Sin embargo, se han mantenido constantes tanto los coeficientes de difusión como las constantes de intercambio catiónico del modelo inicial.

Los datos obtenidos muestran una buena semejanza entre los resultados experimentales y los de la simulación numérica, tanto para el contenido en Cl^- del agua de poro como para la concentración de XNH_4 y XNa en la arcilla (Figuras 6.14 y 6.15). A escala global se pueden considerar validados los órdenes de magnitud de los coeficientes de difusión, porosidades y constantes de intercambio calculados a partir de los ensayos a microescala (Tabla 5.4). Esto marca que el proceso de transporte predominante en este medio arcilloso es la difusión. Es evidente, sin embargo, que existe una acumulación de solutos y cationes intercambiables procedentes de los lixiviados en los primeros 75 cm, relacionados con heterogeneidades mineralógicas y posibles movimientos de migración lateral.

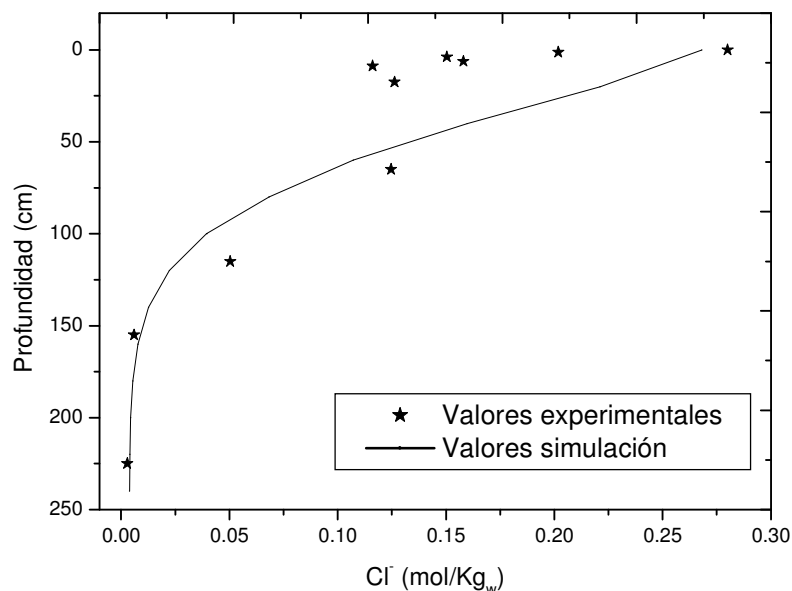


Figura 6.14: Comparación de los datos de Cl^- experimentales y de la simulación en el vertedero real.

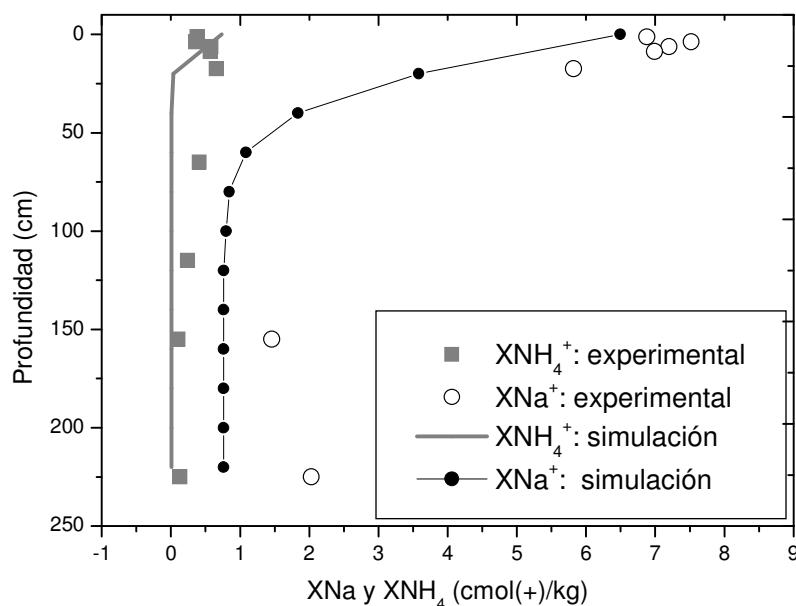


Figura 6.15: Comparación de los datos de XNa y XNH₄ experimentales y de la simulación en el vertedero real.

Otro factor que queda pendiente de validar por el modelo es si la abundancia de calcita que muestra la arcilla del vertedero en los primeros 20 cm a partir de la masa de residuos es un resultado de los procesos de disolución precipitación modelados. El estudio de algunas láminas delgadas de las muestras del vertedero Z4V1, han permitido detectar indicios de procesos de disolución y neoformación de carbonatos (Figura 4.86). Alrededor de granos de tamaños milimétricos y en interfase con la masa de arcilla se aprecian rellenos micríticos. El modelo numérico muestra cambios en la dinámica de disolución/precipitación de los carbonatos, ya que detecta una pequeña disolución de calcita en profundidad y precipitación de dolomita y calcita en superficie (Figura 6.16). Esto se debe a las condiciones de subsaturación iniciales con respecto a la calcita y al desplazamiento de Ca^{2+} desde el complejo de cambio en la superficie. La producción de calcita en el proceso simulado es muy pequeña y no justifica un incremento de un 5-10 % en calcita en las zonas superiores del vertedero. En consecuencia los cambios mineralógicos en el caso real, se deben a la existencia de una zona alterada previa (mezcla por movimiento de tierras) en la interfase con los residuos, que condiciona una banda arcillosa con un comportamiento especial en relación con las zonas más profundas. A pesar de esto y en conjunto se puede explicar la difusión de Cl^- por un proceso difusivo a largo plazo.

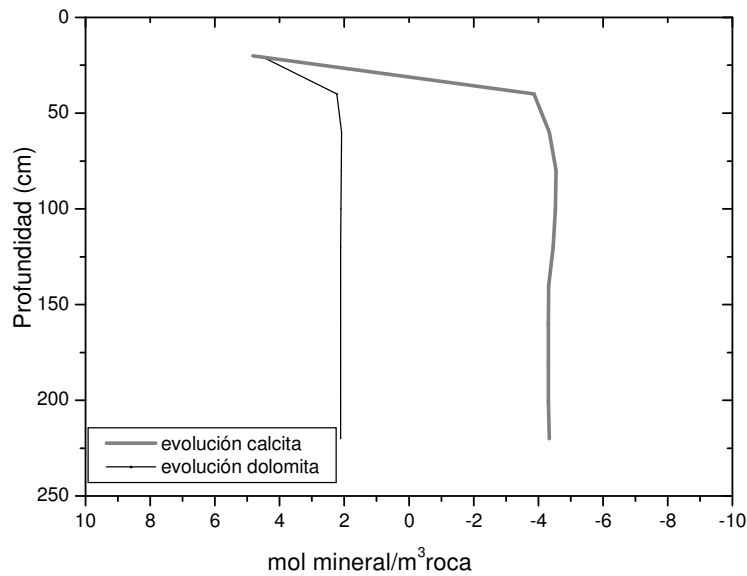


Figura 6.16: Evolución de los carbonatos en el vertedero después de 20 años de difusión de los lixiviados.

6.1.3. Evaluación y limitaciones de los modelos.

Gracias a las simulaciones realizadas se ha comprobado que los programas de simulación numérica son herramientas muy útiles a la hora de predecir y entender los procesos que tienen lugar en las arcillas de la base de un RU. Sin embargo, estos modelos hay que interpretarlos con cautela ya que sirven para realizar una interpretación ideal que lógicamente presenta desviaciones con respecto al caso real.

Existen numerosos programas de simulación numérica, sin embargo, no todos son capaces de simular el complejo sistema de un vertedero. Para ello, es necesario un programa que acople procesos termo-hidro-mecánicos y geoquímicos como es el caso de RetrasoCodeBright. Por esa razón, es muy importante a la hora de realizar un estudio numérico de un determinado problema geoquímico, elegir un código que se adapte a las características del estudio que se va a realizar. Por otro lado, es muy importante definir un modelo conceptual robusto que valore la importancia y priorice los procesos integrados en el problema geoquímico a resolver.

La mayor limitación encontrada a la hora de simular tanto los experimentos (microescala y macroescala) como el caso real de un vertedero, ha sido la disponibilidad de una composición química realista de la fase acuosa y las incertidumbres o heterogeneidades características de las condiciones de contorno de los ensayos. No se puede prescindir de la utilización de datos analíticos que provienen de extractos acuosos, ya que se dispone de cantidades limitadas de muestra y este procedimiento permite realizar numerosas determinaciones en un tiempo razonable. Sin embargo, el uso de extractos acuosos para evaluar la composición de la agua de poro ha causado problemas a la hora de determinar las concentraciones de Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} y pH coherente para poder iniciar la especiación y simulación del transporte de solutos en las arcillas. Para acceder a una mejor simulación de los procesos que tienen lugar en las

arcillas compactadas, es imprescindible conocer la composición del agua de poro de las mismas, no solo al comienzo de los experimentos sino también al finalizar, sin que ésta sea alterada por procesos de disolución de minerales accesorios. Esto sólo es posible mediante la extracción del agua de poro por consolidación (squeezing) en condiciones próximas a la relación experimental de densidad y humedad, como demostró el ensayo de validación de la arcilla de Bailén.

Otro problema detectado ha sido la necesidad de asumir ciertas suposiciones ya que en muchas ocasiones no se conocían todos los datos de partida (como por ejemplo, las propiedades mecánicas de los materiales y los coeficientes de difusión). En este caso, la solución al problema fue la búsqueda bibliográfica de dicha información, siempre teniendo en cuenta las pequeñas variaciones que se pueden presentar en los diferentes tipos de muestras.

Por último, hay que considerar las limitaciones propias del programa de simulación y de las bases de datos utilizadas, ya que en muchos casos, hay que modificar estas bases de datos para poder incorporar fases minerales, reacciones, especies químicas, etc. En este caso se ha procedido a modificar las constantes de intercambio catiónico y la tasa de sulfato-reducción incorporada para verificar el significado de este proceso en los experimentos

Los estudios a diferentes escalas (macroescala, microescala y vertederos reales) han permitido definir que los principales procesos que tienen lugar en las barreras compactadas de arcillas de la base de los vertederos, que condicionan el transporte de los solutos mayoritarios. Los procesos se pueden dividir en tres: geoquímicos, mecánicos y transporte difusivo

6.2. Procesos geoquímicos.

6.2.1. Mineralogía.

Tras los ensayos de difusión a distintas escalas y el estudio de un sondeo en un vertedero real, se detectaron modificaciones en el contenido de carbonatos en las arcillas que presentaban calcita y dolomita inicialmente (Bailén, Carboneros y El Papiol). La magnitud de estas modificaciones mineralógicas está relacionada con el periodo de tiempo en el que ha estado la arcilla en contacto con los lixiviados (a mayor tiempo de exposición, mayores modificaciones mineralógicas) y con el tipo de lixiviado. En los lixiviados ácidos se produce una mayor disolución de carbonatos que en los básicos. A su vez, en estos últimos se aprecian la precipitación de calcita. En todos los casos (experimentos de macroescala, microescala y vertedero real), se observan procesos de disolución/precipitación de minerales carbonatados, destacando procesos de neoformación y disolución/recristalización de calcita.

En los modelos realizados, la precipitación de calcita se acentúa y se acerca más a las proporciones encontradas cuando se tiene en cuenta la existencia de sulfato-reducción. La explicación a este hecho, se debe la degradación progresiva del CH_3COO^- del lixiviado, produciéndose un aumento en la concentración de carbonatos y un incremento del pH de los lixiviados. Ello permite que precipite calcita (VanGulk y Rowe, 2004b; Hatch, 2008).

La precipitación de minerales en las barreras arcillosas produce una reducción de la porosidad en la barrera. El desarrollo de agregados inorgánicos (principalmente calcita) es el responsable de la reducción de la conductividad hidráulica y de la porosidad de las barreras (Islam y Singhal, 2004, VanGulk y Rowe, 2004a, VanGulk y Rowe, 2004b). Esta precipitación secundaria de calcita, también fue detectada por Ettler, y col., (2006) en estudios de muestras de vertederos después de seis meses de un experimento de precipitación.

Respecto a los cambios producidos en la dolomita presente en las muestras, se pueden obtener varias conclusiones. Por un lado, el pequeño desplazamiento del pico de difracción de la dolomita detectado en la arcilla de Bailén después del ensayo de corta duración está en relación con una reducción en el contenido de Mg^{2+} de dicha dolomita desordenada. Ello indica que en períodos cortos de tiempo, la dolomita desordenada se transforma en una dolomita rica en Ca^{2+} (Zhang y col., 2010). Por otro lado, las arcillas de Carboneros y El Papiol presentan también dolomita, pero en estos casos con un grado de cristalinidad mayor que la dolomita de Bailén, por esa razón, la pérdida de Mg^{2+} en la composición química de la dolomita inicial no es detectada.

El resto de los minerales presentes en las arcillas ensayadas (cuarzo, feldespatos, plagioclasas, illita, esmectita, caolinita y clorita) son minerales muy poco solubles (Drever, 1997), y su equilibrio con el agua de poro se rige exclusivamente por leyes cinéticas. Por esta razón, no se producen cambios en el contenido en dichos minerales a lo largo de los experimentos (ni en los ensayos a microescala ni en las columnas de lixiviación).

6.2.2. Superficie específica.

La elevada superficie específica de las arcillas, permite una fuerte interacción física y química con las especies disueltas en los lixiviados, generando repulsiones electrostáticas, procesos de sorción y reacciones de intercambio. Estas interacciones son en gran medida las responsables de la retención de los solutos del lixiviado en las barreras arcillosas (Davis y Kent, 1990, Sposito, 1990, Stumm, 1992, Rowe y col., 1995, Sawney, 1996, Michael y col., 2002).

Gracias al análisis de la superficie específica mediante la metodología BET, se ha observado que no existen variaciones importantes en la superficie específica de las arcillas ensayadas antes y después de los ensayos de difusión de microescala (manteniéndose más o menos constante e igual a los valores iniciales). Solo en el caso de Carboneros y Bailén después del ensayo de corta duración, se apreció una disminución en la superficie específica BET en el área cercana al lixiviado al compararlo con los valores iniciales de la arcilla. Este hecho podría relacionarse con un pequeño reajuste inicial de las partículas de arcilla ocasionado por un aumento del tamaño de poro de la arcilla en el contacto con el tanque del agua y una disminución de dicho parámetro en el contacto con el lixiviado sintético (retracción osmótica).

Se puede decir, que a cortos periodos de tiempo, no hay modificaciones importantes en la textura de las muestras estudiadas. Sin embargo, sí se han detectado cambios en la superficie específica de las muestras para el caso de los ensayos a macroescala. Como norma general, ocurre una disminución de dicho parámetro físico

en las muestras expuestas directamente con lixiviados, siendo más importante en el caso de El Papiol y Bailén (minerales con esmectita). Este hecho se debe a que la incorporación de NH_4^+ en el complejo de cambio de las arcillas favorece el colapso parcial de los minerales esmectíticos, lo que da lugar a cristales más grandes y con un área superficial externa más pequeña (Metz y col., 2005).

La disminución también es detectada en zonas de precipitación secundaria de minerales solubles donde los procesos de cementación producen una disminución de la porosidad de las muestras. Por el contrario, los valores de superficie específica aumentan en regiones sub-superficiales para la arcilla de Pantoja, lo que se relaciona con un proceso de desagregación que favorece la interacción con los solutos.

Con estos datos se ha demostrado que este parámetro es muy sensible a modificaciones texturales incluso cuando existen escasas variaciones mineralógicas, lo que le convierte en un buen indicador en el estudio textural de las muestras.

6.2.3. Agua de poro de la arcilla y pH.

El pH de los lixiviados aumenta después de los dos ensayos de difusión (macroescala y microescala), lo que está de acuerdo con la posibilidad de precipitación de calcita en las interfases. Ochs y col., (2004), demostraron que los carbonatos juegan un papel esencial en el equilibrio del pH del agua de poro de la arcillas.

Por otro lado, el aumento de pH en la muestras de arcilla está vinculado con la metodología empleada en la extracción del agua de poro, ya que los extractos acuosos de las muestras con carbonatos (Bailén, Carboneros, Pantoja y El Papiol) presentan valores más altos de pH que la arcilla sin carbonatos (Ariño) en relación con los valores obtenidos mediante squeezing. En la realización de un extracto acuoso se disuelven parte de los carbonatos presentes en las muestras, lo que produce un aumento de pH. Al comparar los valores de pH de las arcillas iniciales mediante la técnica de squeezing con los de la técnica del extracto acuoso se ve claramente este hecho. Los valores reales del agua de poro son más bajos que los determinados mediante extracto acuoso para todas las arcillas ensayadas.

La interacción de las arcillas con los lixiviados se traduce principalmente en el aumento de las concentraciones Cl^- , Na^+ y NH_4^+ . Los perfiles obtenidos en los ensayos de corta duración muestran la existencia de un gradiente desde el contacto con el lixiviado hasta el contacto con el agua para todos los cationes y aniones. Sin embargo, en los ensayos de larga duración, el gradiente solo se detecta en los cationes ya que el Cl^- (anión conservativo) presenta una distribución más o menos homogénea a lo largo de toda la pastilla. La difusión de Cl^- está únicamente influenciada por la difusión de las sales a través del material compactado (Rowe, 1989). Sin embargo, los cationes también se ven influenciados por el intercambio catiónico (Biggersson y Karnland, 2009), lo que provoca que llegar a un estado estacionario sea un proceso más lento que en el caso del cloruro.

En el caso del Cl^- , se puede producir el fenómeno de exclusión aniónica. En los espacios entre las capas de las esmectitas, éste anión puede ser excluido (Bradbury y Baeyens, 2003) debido a las repulsiones electrostáticas entre el Cl^- y las cargas negativas de las arcillas (Molera y col., 2003, Smith y col., 2004). Éste fenómeno es

relevante en materiales bentoníticos, los cuales se comportan como membranas semipermeables para aniones (Malusis y col., 2003; Kang y Shackelford, 2010). Un ejemplo de este fenómeno es que la difusión del Cl^- en este tipo de materiales bentoníticos ocurre en el espacio entre partículas debido a que el espacio entre capas no es accesible para aniones. A altas densidades (como es el caso de las barreras arcillosas), la difusión de Cl^- es menor que a bajas densidades, ya que el espacio entre partículas disminuye. Esta difusión depende, asimismo, de la composición del agua de poro. A alta fuerza iónica del agua de poro, el Cl^- accesible es mayor que a baja fuerza iónica (Van Loon y col., 2007). En los ensayos realizados, éste fenómeno fue corroborado debido a que las arcillas con esmectita (Bailén y El Papiol) tenían valores más altos en Cl^- en la zona de contacto con el lixiviado tras los ensayos que las arcillas sin esmectita. Además, los valores de conductividad eléctrica registrados durante los ensayos muestran un retraso en la llegada del frente difusivo para estas dos arcillas con respecto a las demás.

Es muy llamativa la alta concentración de Ca^{2+} , Mg^{2+} en el agua de poro obtenida de los extractos acuosos con respecto a los obtenidos de las muestras iniciales de todas las arcillas después de los ensayos de difusión. Estos solutos no son incorporados por el lixiviado, sino que provienen de la disolución de calcita y dolomita en el extracto acuoso, por lo que sus altas concentraciones en el agua de poro final de la arcilla, se deben a la disolución de los citados minerales durante la extracción, afectados por los procesos de disolución/precipitación que han tenido lugar durante el ensayo.

Al igual que Sposito, (1989), con este trabajo, se demuestra que la obtención del agua intersticial en estos materiales es una tarea no trivial y que presenta numerosas incertidumbres. La adición de agua destilada puede modificar las concentraciones de cationes, aniones y los valores de pH. Fernández, (2003), encontró una relación directa entre el aumento de pH y la concentración de algunos cationes y aniones del extracto acuoso con la cantidad de agua añadida en dicho extracto. A bajas relaciones sólido:líquido (S:L), los valores de pH y de la concentración de las sales, son más bajos que los que se obtienen a altas relaciones S:L.

Por esta razón, son numerosos los estudios dedicados a la obtención y modelización del agua de poro de arcillas, más concretamente del agua intersticial de bentonitas destinadas al almacenamiento de residuos (Curti, 1993; Wieland y col., 1994; Cuevas y col., 1997; Bradbury y Baeyens, 1998; Pearson y col., 1998; Muurinen y Lehtikoinen, 1999; Samper y col., 2003a; Wersin, 2003; Fernández y col., 2004; Ochs y col., 2004; Gaucher y col., 2006; Appelo y col., 2008) debido a que el conocimiento de la concentración de las sales en el agua de poro de un material destinado a este fin es esencial para evaluar las reacciones geoquímicas y transporte de solutos que tienen lugar en este tipo de emplazamientos (Appelo y col., 2008).

El problema se puede resolver mediante la técnica de consolidación, squeezing, ya que permite obtener valores de pH, alcalinidad, concentración de las sales solubles, etc. representativos del agua intersticial real de la arcilla. No obstante, hay que tener en cuenta que esta técnica también tiene algunas limitaciones (Fernández, 2003) como son:

- Modificación química del agua de poro debido a cambios de presión/temperatura, desgasificación de CO₂ y oxidación de la muestra durante el proceso de extracción.
- Errores analíticos debidos a la contaminación de las muestras procedentes de los filtros porosos de acero y tuberías que componen la prensa de squeezing.
- Errores analíticos debidos a la dilución de la muestra, ya que el volumen de agua intersticial que se obtiene mediante esta técnica es muy pequeño (1-5 ml).
- Mayor cantidad de muestra sólida que en el caso de un extracto acuoso.

En el presente caso, al haber realizado experimentos de squeezing sobre arcillas no bentónicas, las presiones utilizadas para la consolidación no han sido altas, ya que se ha podido obtener desplazado un pistón en una celda de teflón análoga a las celdas de difusión mediante el giro manual de un tornillo (Figura 3.19). Esto minimiza los problemas de desgasificación y extracción selectiva de agua de hidratación ligada a las superficies de partículas y cationes interlaminares.

6.2.4. Complejo de cambio.

Del mismo modo, que en la determinación de la concentración de los cationes y aniones del agua de poro de las arcillas, la determinación de la composición del complejo de cambio es una tarea compleja, ya que durante la realización del método de extracción comúnmente utilizado se produce la disolución de carbonatos. Ello provoca que los valores de X₂Ca y X₂Mg obtenidos sean muy superiores a los reales (Appelo y Postma, 2005; Dohrman, 2006; Dohrman y Kaufhold, 2009). Timms y Hendry, 2007, demostraron que los valores de la composición del complejo de cambio calculado analíticamente, era superior a los valores calculados con un programa de modelización (PHREEQC) debido a la disolución de la calcita.

El intercambio catiónico es un proceso geoquímico que juega un papel muy importante en el complejo sistema de un RU (Christensen y col., 2001), ya que cuando una solución salina está en contacto con una barrera arcillosa, el intercambio catiónico es el principal mecanismo de entrada de cationes en la arcilla (Biergensson y Karnland, 2009). Por esta razón, en las áreas cercanas a un vertedero, los cationes monovalentes son moderadamente atenuados si se comparan con el Cl⁻ que no es atenuado (Cartwright y col., 1977). Existe un intercambio de NH₄⁺ proveniente del lixiviado sintético por Ca²⁺ y Mg²⁺ del complejo de cambio (Thornton y col., 2000; Pivato y Raga, 2006) debido a la buena afinidad del NH₄⁺ a las posiciones de intercambio cuando existen altas concentraciones de dicho catión (Pivato y Raga, 2006).

Al comparar los resultados obtenidos en el ensayo de difusión de larga duración con los obtenidos en el ensayo de corta duración, se observa que en los primeros los cationes predominantes del complejo de cambio son el Na⁺ y el NH₄⁺, mientras que en los segundos son el Ca²⁺ y el Mg²⁺, por lo que se aprecia una clara entrada de los cationes provenientes del lixiviado al complejo de cambio de la arcilla. Este hecho también ha sido detectado en el análisis de las muestras de las probetas de 0,5 m de espesor (Cuevas y col., 2011) y en las muestras de vertederos antiguos. (Regadío y col., 2007).

Se ha encontrado una clara relación entre el contenido de XNH_4 y XNa en el complejo de cambio al finalizar el experimento, con el contenido en esmectita de las muestras y la CIC de las arcillas. Los valores más altos en XNa y XNH_4 los presentan las arcillas con esmectita (Bailén y El Papiol) y con alta CIC (Pantoja). Por el contrario, la arcilla con los valores más bajos de CIC y sin carbonatos en su composición mineralógica (Ariño) presenta los valores más bajos en XNa y XNH_4 .

Cuando el NH_4^+ y el Na^+ se intercambia por Ca^{2+} puede ocurrir la precipitación de carbonatos ya que las aguas de poro resultantes estarán sobresaturadas en dichos minerales (Appelo y Postma, 2005). Este resultado también se demostró con los datos de DRX en las arcillas de Carboneros, Bailén y El Papiol, donde una pequeña precipitación de calcita tuvo lugar en el contacto arcilla-lixiviado.

6.2.5. Sulfato-reducción.

En las áreas cercanas a los vertederos, tienen lugar procesos redox, los cuales influyen tanto a las especies orgánicas como inorgánicas presentes en dichas áreas así como en los procesos de atenuación de los contaminantes (Chirstensen y col., 2001). Incluso se ha llegado a detectar la precipitación de pirita asociada a la degradación de la materia orgánica proveniente de un lixiviado debido a procesos redox, en vertederos sobre materiales yesíferos (Castelló y col., 2008).

La degradación de la materia orgánica se puede inducir por procesos de sulfato-reducción, donde la concentración de la materia orgánica y los sulfatos son catalizadores de la reacción, mientras que la presencia de O_2 es un inhibidor.



Los procesos redox afectan a la composición final del agua de poro, ya que como se observa en la reacción anterior, se produce una disminución en el contenido en SO_4^{2-} y un aumento en el contenido de HCO_3^- . Esto afecta al contenido en calcita y yeso, ocasionando la precipitación del primero y la disolución del segundo.

Este proceso ha sido detectado en las columnas de lixiviación (Cuevas y col., 2008, Cuevas y col., 2011). Asimismo, ha sido simulado con la ayuda del programa RetrasoCodeBright en la probeta de Ariño de 0,5 m de espesor por el equipo de investigación del Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC) (GEOCISA y UAM, 2010) y en los ensayos de microescala de Ariño y Bailén realizados para esta Tesis Doctoral. En todos los casos, se ha detectado una concentración menor de SO_4^{2-} en el contacto con el lixiviado, que en el lado opuesto, en una magnitud compatible con la existencia de este proceso y no explicada por un mero mecanismo de difusión desde la arcilla.

6.3. Procesos mecánicos.

Gracias a los ensayos de densidad se ha podido apreciar un aumento en la densidad de las pastillas al finalizar el experimento, siendo esta variación más notable en la arcilla de Bailén que en la arcilla de El Papiol. La disminución de la densidad de las muestras provocaron una disminución de la porosidad (n) y del índice de vacíos (e)

al introducir el lixiviado en el sistema, lo que se conoce con el nombre de consolidación osmótica (Rao y Shivanada, 2005, Rao y Thyagaraj, 2007). La diferencia entre la concentración de sales en el agua de poro de la barrera arcillosa y la de un depósito de disolución altamente salino (lixiviado) se disipa mediante la difusión de solutos desde el depósito hacia el agua de poro y mediante el flujo osmótico de moléculas de agua desde el agua de poro hacia el depósito.

Los cambios en la porosidad de las muestras producen cambios en los coeficientes de difusión de las sales a través de las pastillas. Para especies químicas que no son retenidas por adsorción (por ejemplo el Cl^-), se puede establecer una relación entre su coeficiente de difusión en ese medio, D_e , y su coeficiente de difusión en una solución acuosa en condiciones estándar de presión y temperatura, D_w (7.2):

$$D_e = D_w \tau n \quad (6.2)$$

Donde, τ , es la tortuosidad y n es la porosidad de la muestra de arcilla. El parámetro combinado, τn , se suele denominar porosidad efectiva (Foged y Baumann, 1999).

Estas modificaciones en la porosidad de las muestras también fueron calculadas con la ayuda del código geoquímico RetrasoCodeBright para los ensayos a microescala para la arcilla de Bailén como para las probetas de lixiviación. Para el caso de los ensayos a microescala se utilizó una porosidad menor en la sección cercana al lixiviado (con retracción de la doble capa difusa) que en la sección cercana al agua (con hinchamiento). En el caso de las probetas, las diferencias en las densidades de las columnas de arcilla pudieron simularse gracias a la utilización de diferentes porosidades a lo largo de las columnas (GEOCISA y UAM, 2010).

Finalmente, hay que indicar que este problema no se ha tratado de un modo exhaustivo en la presente Tesis Doctoral ya que en general se han hecho los experimentos en celdas que presentan cierta capacidad de deformación y permiten ligeros cambios de densidad. Se ha puesto en evidencia la existencia de estos fenómenos y en un futuro se tratarán de forma más exhaustiva ya que los cambios de porosidad y difusividad están acoplados y estrechamente relacionados con las propiedades de transporte de los solutos estudiados.

6.4. Transporte difusivo.

El movimiento de partículas a través de suelos arcillosos es gobernado por dos procesos: difusión y advección. Sin embargo, debido a la baja permeabilidad de las barreras arcillosas, el movimiento advectivo es casi inexistente. Por esta razón, la difusión es identificada como el principal proceso de transporte de solutos entre los lixiviados y las arcillas compactadas (Rosanne y col., 2003). Por tanto, el movimiento por difusión domina en zonas de baja permeabilidad mientras que la advección lo hace en zonas de alta permeabilidad (Shen y Chen, 2007).

Las simulaciones realizadas mediante el código geoquímico RetrasoCodeBright permitieron concluir que los coeficientes de difusión de las sales dependen de dos

factores: contenido en arcillas expansivas y composición del agua de poro inicial de la arcilla.

En función del contenido en sales en el agua de poro inicial, las arcillas con baja CE (El Papiol y Carboneros) presentaron coeficientes de difusión mayores que el resto de las arcillas. Por otro lado, la arcilla de El Papiol demostró poseer un coeficiente de difusión menor que la arcilla de Carboneros debido a su contenido en esmectita. Al comparar los coeficientes de difusión de las arcillas de Bailén, Pantoja y Ariño, se observó que el menor coeficiente lo presentaba Bailén (arcilla que también presenta esmectita en su composición). El hecho de que las arcillas que contienen esmectita presenten coeficientes de difusión menores que las arcillas sin esmectita, confirma los procesos de exclusión aniónica producidos en arcillas esmectíticas compactadas.

Rowe *y col.*, (1989), calcularon coeficientes de difusión de Cl^- similares a los obtenidos con este trabajo. Dichos autores efectuaron ensayos de laboratorios semejantes a los descritos en esta memoria con arcillas naturales con carbonatos.



7. Facts and Conclusions



7. FACTS AND CONCLUSIONS

7.1. Facts

The main facts which were accomplished in this Doctoral Thesis are:

- Study of the main geochemical processes that take place on the base of an urban landfill through the study of different scale tests (macroscale, microscale and real landfill).
- Summary, review and study of data obtained from previous macroscale tests available from the investigation project: ‘La evaluación del comportamiento de arcillas frente a lixiviados de vertedero urbanos’ (Exp. 106/2004/2).
- Characterization and study of data obtained from macroscale tests (4 years) from Bailén clay, obtained during the development of the investigation project: ‘La difusión de contaminantes en las barreras de vertederos urbanos y su evolución en el tiempo’ (A113/2007/3-02.6).
- Characterization and study of data obtained from an old landfill (over 20 years old) samples, obtained during the development of the investigation project: ‘La difusión de contaminantes en las barreras de vertederos urbanos y su evolución en el tiempo’ (A113/2007/3-02.6)).
- Experimental design of diffusion laboratory tests performed with five natural compacted clays.
- Mineralogical and specific surface studies of samples submitted to interaction with basic and acid leachates.
- Study of clay porewater before and after diffusion tests using squeezing and aqueous extracts techniques.
- Study of the cation exchange complex of clays before and after diffusion tests.
- Study of samples porosity and density variations after diffusion tests due to the osmotic suction effect and its implications in diffusive transport.
- Calculation of solute diffusion coefficients through compacted clays with numerical simulations.
- Calculation of cation exchange constants of clays through numerical simulation.
- Calculation of the sulfate-reduction rate in clays containing soluble sulfate in the porewater through numerical simulations.
- Model validation of microscale simulations using macroscale and old landfill data.

- Evaluation of the use of numerical simulations in order to study the evolution of compacted clay barriers in landfill areas.

7.2. Conclusions

7.2.1. Experimental conclusions

The contact of clays with synthetic and real leachates from an urban landfill induces the precipitation of calcite due to the displacement of calcium in the exchange complex. The degradation of the organic soluble compounds and the reduction of sulfates promote this reaction. In the case of the dolomite, a calcium-rich dolomite is formed at the beginning of the tests. Acid leachates produce an initial dissolution of carbonates. However, calcite precipitates after a certain diffusion time due to the capacity of neutralization of the clayey material. In general, it is possible to conclude that carbonates play a very important role in the regulation of the pH of the chemical composition of the tested clay porewater.

Important variations in the specific surface of samples are not registered in samples in contact with highly saline solutions due to the fact that there are not significant variations in the mineralogical and texture properties of clay materials after diffusion tests.

It is very important to know the actual composition of clay porewater. The most appropriate methodology to measure it is squeezing, in conditions close to the experimental relationship of density and moisture. The performance of aqueous extracts shows severe limitations when interpreting the data, with the exception of the use of the conservative anion, chloride.

Clays containing small amounts of smectite (<20%) undergo changes in pore size after the diffusion tests which produces changes in the solutes diffusion through compacted clays. An increase in the porosity of samples is registered due to a swelling process in the water –clay contact. However, in leachate-clay area, a decrease in the pore space is caused by the osmotic suction process.

Desorption of Ca^{2+} and Mg^{2+} in the exchangeable complex occurs during the sorption of NH_4^+ (mainly) and Na^+ from the leachate. This process is more significant in clays with smectite in their mineralogical composition.

Experiments made to 0.5 m high columns confirm the existence of sulfate-reduction phenomena in clays with high contents of SO_4^{2-} , which leads to oxidation of soluble organic compounds and carbonate production.

7.2.2. Simulation Concluions

Simulation programs are useful tools in order to study environmental problems, as the problem in this doctoral Thesis, because they provide valuable information on

transport, mechanical and geochemical processes that occur in compacted clays on the bottom of landfill areas.

The information provided by these simulations describes an idealized behavior of the tested clays at different scales. The simulations has been performed are able to provide a general quantitative model; however, simulations do not explain some deviations caused by the heterogeneity of materials at real scales.

The numerical code used, RetrasoCodeBright, is able to predict the mechanical and geochemical processes that occur in clay barriers. In addition, it is able to simulate the transport of solutes through compacted materials. However, it is essential to introduce the initial conditions based on the actual chemical composition of pore water.

Chloride concentration has been used as a tracer of transport processes to calculate the apparent diffusion coefficients of the material against the migration of solutes. This is possible because it is a conservative anion and its concentration is low in the initial clays.

When comparing the different studied clays, the apparent diffusion coefficients calculated in the simulations are lower when the concentration of solutes in the initial pore water of the clay is higher. The presence of smectite also contributes to the decrease of the diffusion coefficient.

Simulations of the transport and reaction processes of landfill leachate through clay materials have been validated at different scales. Ammonium or sodium cationic exchange and carbonate precipitation, coupled or not to sulfate reduction dominates the reactivity in the leachate-clay interaction. The obtained numerical parameters in microscale tests were transferable to real and intermediate scales, only varying diffusion coefficients.

7.3. Improvements to be applied in future studies

It is necessary a good characterization of the clay porewater after diffusion tests in order to simulate the geochemical processes that occur in landfill areas. This characterization should be realized using the consolidation technique, squeezing (instead of using aqueous extracts) because as demonstrated in this doctoral Thesis, knowledge of the real pore water is essential to understand the behavior of compacted clay at the base of a landfill.

Uncertainties around the complex composition of initial and final exchange of the samples should be resolved. It is imperative to look for an extraction method that does not produce the dissolution of carbonates and a consequent increase in the concentrations of X_2Ca y X_2Mg . In the absence of a protocol, it should be designed a simulation which reconstructs the pore water or the distribution of exchangeable cations from the aqueous extracts.

It is required a good characterization of soil mechanics to complete the simulations. To do this, it should be determined the water retention curves, swelling oedometer tests and also be determined the dual porosity of the clay (macroporosity and

microporosity). This would help to better understand the changes in solutes transport affected by mechanical processes.

Finally, sulfate-reduction processes have been inferred from the experimental results. Controlled experiments should be designed to dose the concentrations of sulfate and soluble organic compounds, controlling the redox potential and inoculating strains of sulfate-reducing bacteria, measuring the various parameters (for example, CO₂ production) and determining the precipitation of carbonates using techniques as higher-resolution microscopy.



8. Bibliografía



8. BIBLIOGRAFÍA

Adams, J.M., McCabe, R.W. (2006). Clay minerals as catalysts, 541-581. En: Handbook of Clay Science. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagarly, G. (Editores). Elsevier. Oxford.

Alonso, E.E., Gens, A., Josa, A. (1990). A Constitutive model for partially saturated soils. *Géotechnique*, **40** (3): 405-430.

Appelo, C.A.J. (1994). Cation and proton exchange, pH variations, and carbonate reactions in a freshening aquifer. *Water Resources Research*, **30** (10): 2793-2805.

Appelo, C.A.J., Postma, D. (2005). Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema Publishers. Amsterdam, 536 pp.

Appelo, C.A.J. (2007). Multicomponent diffusion in clays, 3-13. En: Water pollution in natural porous media. L. Candela, Vadillo, I., Aagaard, P. (Editores). Instituto Geológico de España. Madrid

Appelo, C.A.J., Vinsot, A., Mettler, S., Wechner, S. (2008). Obtaining the porewater composition of a clay rock by modeling the in- and out-diffusion of anions and cations from an in-situ experiment. *Journal of Contaminant Hydrology* **101**: 67-76.

Appelo, C.A.J., Van Loon, L.R., Wersin, P. (2010). Multicomponent diffusion of a suite of tracers (HTO, Cl, Br, I, Na, Sr, Cs) in a single sample of Opalinus Clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**: 1201-1219.

Ayora, C., Benet, I., Saaltink, M. (1996). TRANQUIKIN. Fortran Code for Solving 2D Reactive Transport Problems. Users's guide. E.T.S.I. Caminos, Canales and Puertos. Universidad Politécnica de Cataluña e Instituto de Ciencias de la Tierra. CSIC, Barcelona.

Ayora, C. (2008). Transporte reactivo en la zona no saturada, 118-149. En: Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía, volumen 4. Computer Methods in Mineralogy and Geochemistry. Prieto, M., Brime, C. (Editores). Sociedad Española de Mineralogía. Asturias.

Bagchi, A. (2004). Design of landfills and integrated solid waste management. John Wiley & Sons. New Jersey, 699 pp.

Banar, M., Ozkan, A., Kurkcuoglu, M., (2006). Characterization of the leachate in an urban landfill by physicochemical analysis and Solid Phase Microextraction-GC/MS. *Environmental Monitoring and Assessment* **112**: 439-459.

Barone, F.S., Yanful, E.K., Quigley, R.M., Rowe, R.K. (1990). Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. *Can. Geotech. J.* **26**: 189-198.

- Barone, F.S., Yanful, E.K., Quigley, R.M., Rowe, R.K. (1990). Laboratory determination of chloride diffusion coefficient in an intact shale. *Can. Geotech. J* **27**: 177-184.
- Bea, S.A., Carrera, S., Ayora, C., Batlle, F., Jan, L., Saaltink, M. 2008. CHEPROO. (CHEmical PRocesses Object-Oriented). A User's Guide. E.T.S.I. Caminos, Canales y Puertos. Universidad Politécnica de Cataluña e Instituto de Ciencias de la Tierra. CSIC, Barcelona.
- Benbow, S.J., Watson, C.E. (2004). Raiden 3 User Guide. Q. R. QRS-1259A-1. Quintessa Ltd. Reino Unido.
- Bergaya, F., Lagaly, G. (2006). General introduction: clays, clay minerals and clay science, 1-18. En: *Handbook of Clay Science*. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G (Editores). Elsevier. Oxford.
- Bergaya, F., Lagaly, G., Vayer, M. (2006). Cation and anion exchange, 979-1001. En: *Handbook of Clay Science*. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G (Editores). Elsevier. Oxford.
- Billitewski, B., Hardtle, G., Marek, K., Weissbach, A., Boeddicker, H. (1997). *Waste Management*. Springer. Berlin, 699 pp..
- Birgersson, M., Karnland, O. (2009). Ion equilibrium between montmorillonite interlayer space and an external solution—Consequences for diffusional transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**: 1908–1923.
- Bourg, I.C., Bourg, C.M., Sposito, G. (2003). Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review. *Journal of Contaminant Hydrology* **61**: 293-302.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B. (1998). A physicochemical characterisation and geochemical modelling approach for determining porewater chemistries in argillaceous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62** (5): 783–795.
- Bradbury, M.H., Baeyens, B. (2003). Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology* **61** (1-4): 329-338.
- Breukelen, B.M., Griffioen, J., Roling, W.F.M, Verseveldc, H.W (2004). Reactive transport modelling of biogeochemical processes and carbon isotope geochemistry inside a landfill leachate plume. *Journal of Contaminant Hydrology* **70**: 249– 269.
- Brigatti, M.F., Galan, E., Theng, B.K.G. (2006). Structures and mineralogy of clay minerals, 19-86. En: *Handbook of Clay Science*. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G (Editores). Elsevier. Oxford.
- Brun, A., Engesgaard, P. (2002). Modelling of transport and biogeochemical processes in pollution plumes: literature review and model development. *Journal of Hydrology* **256**: 211-227.

Carretero, M.I., Gomes, C.S.F., Tateo, F. (2006). Clays and human health, 717-741. En: Handbook of Clay Science. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagarly, G. (Editores). Elsevier. Oxford

Cartwright, K., Griffin, R.A., Gilkeson, R.H. (1977). Migration of landfill leachate through glacial tills. Ground water **15** (4): 294-305.

Castello, R., Recio, C., Morillas, P., Vizcayno, C (2008). Pyrite formation driven by MSW landfill leachate in the Madrid Basin, Spain. Environmental Geology **54**: 679–688.

Çeçen, F., Çakıroğlu, D. (2001). Impact of landfill leachate on the co-treatment of domestic wastewater. Biotechnology Letters **23**: 821–826.

Cobeña, J.C., Cuevas, J., Martín, M., Ramírez, S., Vigil de la Villa, R., Leguey, S (1999). Estudio de la mineralogía y microestructura de una bentonita compactada. Efectos de calentamiento e hidratación. Boletín de la Sociedad Geológica de Mineralogía **22**: 235-247.

Committee to Assess the Performance of Engineered Barriers. (2007). Assessment of the Performance of Engineered Waste Containment Barriers. The National Academies Press. Washington, D.C., 135 pp.

Cuevas, J., Villar, M. V., Fernández, A. M., Gómez, P., Martín, P. L. (1997). Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous beating and hydration. Applied Geochemistry **12**: 473-481.

Cuevas, J., Cobeña, J.C., Martín, M. (1999). Resultados de los ensayos en celdas pequeñas de fábrica con agua granítica y salina. CIEMAT. Informe técnico, 70-IMA-L-0-64. Madrid, 54 pp.

Cuevas, J., Leguey, S., Garralón, A., Rodríguez Rastrero, M., Procopio, J. R., Sevilla, M.T., Sánchez Jiménez, N., Rodríguez Abad, R., Garrido, A. (2008). Behavior of kaolinite and illite-based clays as landfill barriers. Applied Clay Science **42**: 497-509.

Cuevas, J., Ruiz, A.I., de Soto, I.S., Sevilla, M.T., Procopio, J.R., Da Silva, P., Gismera, M.J., Regadio, M., Sánchez Jiménez, N., Rodríguez Rastrero, M., Leguey, S. (2011). The performance of natural clay as a barrier to the diffusion of municipal solid waste landfill leachates. Journal of Environmental Management **Aceptado**.

Curti, E. (1993.). Modelling bentonite porewaters for the Swiss High-level Radioactive Waste Repository. Nagra Technical Report NTB 93-45.

Chian, E.S.K., Dewalle, F.B. (1977). Sanitary landfill leachates and their treatment. Journal of the Environmental Engineering Division-Asce **102**: 411-431.

Chofqi, A., Younsi, A., Lhadi, E.K., Mania, J., Mudry, J., Veron, A. (2004). Environmental impact of an urban landfill on a coastal aquifer (El Jadida, Morocco). Journal of African Earth Sciences **39**: 509-516.

- Chou, L., Garrels, R.M., Wollast, R. (1989). Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chem. Geol.* **78**: 269-282.
- Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Baun, A., Albrechtsen, H.J., Heron, G. (2001). Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry* **16**: 659-718.
- Christensen, T.H., Scharff, H., Hjelmar, O. (2010). Landfilling: concepts and challenges, 685-694. En: *Solid Waste Technology and Management*. Christensen, T.H. (Editor). Wiley. Dinamarca
- Churchman, G.J., Gates, W.P., Theng, B.K.G., Yuan, G. (2006). Clays and clay minerals for pollution control, 625-675. En: *Handbook of Clay Science*. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagarby, G. (Editores). Elsevier. Oxford
- Czurda, K. (2006). Clay liners and waste disposal, 693-701. En: *Handbook of Clay Science*. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagarby, G. (Editores). Elsevier. Oxford.
- Dana, J.D. (1997). *Manual de Mineralogía. Volumen I*. Editorial Reverté. Barcelona, 368 pp.
- Dao, V.N.T., Morris, P.H., Dux, P.F. (2008). On equations for the total suction and its matric and osmotic components. *Cement and Concrete Research* **38** (11): 1302-1305.
- Davis, J.A., Kent, D.B (1990). Surface complexation modelling in aqueous geochemistry, 177:248. En: *Mineral-Water interface geochemistry. Reviews in Mineralogy*. Hochella, M. F. (Editor) M.F., White, A.F. Washington, D.C
- De Soto, I.S., Ruiz, A.I., Regadío. M., Rodríguez, M., Cuevas, J. (2007). Ensayos de Difusión de Lixiviados de Vertederos de Residuos Urbanos en Arcillas Compactadas. *Macla* **9**: 81-82.
- De Soto, I.S. (2010). Ensayos a Escala de Laboratorio de la Interacción de Lixiviados Modelo con Arcillas Naturales. *Macla* **12**: 76-77.
- Departamento de Ingeniería del Terreno (2002). *CODE_BRIGHT, A 3-D program for thermo-hydro-mechanical analysis in geological media, User's guide*. CIMNE (Centre Internacional de Mètodes Numèrics en Enginyeria).Barcelona.
- Depountis, N., Koukis, G., Sabatakakis, N. (2009). Environmental problems associated with the development and operation of a lined and unlined landfill site: a case study demonstrating two landfill sites in Patra, Greece. *Environmental Geology* **56**: 1251-1258.
- Do N. Guimaraes, L. (2002). Análisis multi-componentes no isoterma en medio poroso deformable no saturado. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería del Terreno, Cartografía y Geofísica. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona.

Dohrmann, R. (2006). Cation exchange capacity methodology III: Correct exchangeable calcium determination of calcareous clays using a new silver–thiourea method. *Applied Clay Science* **34**: 47-57.

Dohrmann, R., Kaufhold, S. (2009). Three new, quick CEC methods for determining the amounts of exchangeable calcium cations in calcareous clays. *Clay and Clay Minerals* **57**: 338-352.

Drever, J.I. (1997). *The geochemistry of natural waters. Surface and groundwater environments*. Prentice Hall. New Jersey, 436 pp.

Drew, W.M., Holder, G.H.A. (1984). Microbial sulphate reduction. *Studies in Environmental Science* **23**: 537-551.

El-Fadel, M., Bou-Zeid, E., Chahine, W., Alayli, B. (2002). Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Management* **22**: 269–282.

Erzin, Y., Erol, O. (2007). Swell pressure prediction by suction methods. *Engineering Geology* **92**: 133–145.

Ettler, V., Zelena, O., Mihaljevic, M., Sebek, O., Strnad, L., Coufal, P., Bezdictka, P. (2006). Removal of trace elements from landfill leachate by calcite precipitation. *Journal of Geochemical Exploration* **88**: 28-31.

Fernández, A.M., Cuevas, J. and Rivas, P. (2000). Pore water chemistry of the FEBEX bentonite. "MRS Symposium proceedings" **663**: 87-92.

Fernández, A.M. (2003). *Caracterización y modelización del agua intersticial de materiales arcillosos: Estudio de la bentonita de Cortijo de Archidona*. Tesis Doctoral. Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid

Fernandez, M.A., Baeyens, B., Bradbury, M., Rivas, P. (2004). Analysis of the porewater chemical composition of a Spanish compacted bentonite used in an engineered barrier. *Physics and Chemistry of the Earth* **29**: 105–118.

Fernández, R., Rodríguez, M., Vigil de la Villa, R., Cuevas, J. (2009). Geochemical constrains for the stability of zeolites and C-S-H in the high pH reaction of bentonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**: 890-906.

Fernández, R., Cuevas, J., Mäder, U.K. (2010). Modeling experimental results of diffusion of alkaline solutions through a compacted bentonite barrier. *Cement and Concrete Research* **40**: 1255–1264.

Ferry, J. G. (1992). Methane from acetate. *Journal of Bacteriology* **174**: 5489-5495.

Foged, N., Baumann, J. (1999). Clay membrane made of natural high plasticity clay: leachate migration due to advection and diffusion. *Engineering Geology* **54**: 129–137.

Fredlund, D.G., Rahardjo, H. (1993). *Soil Mechanics for Unsaturated Soils*. John Wiley & Son, INC. Nueva York, 552 pp.

García Calleja, M.A. (1991). Estudio petrológico y geoquímica de materias primas de la Cuenca de Madrid para su uso en la industria cementera. Centro de Estudios y experimentación de Obras Públicas CEDEX. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, 395 pp.

Gates, W.P., Bouazza, A., Churchman, G.J. (2009). Bentonite Clay keeps pollutants at Bay. *Elements* **5**: 105-110.

Gaucher, E.C., Blanc, P., Bardot, F., Braibant, Buschaert, S., Crouzet, C., Gautier, A., Girard, J.P., Jacquot, E., Lassin, A., Negrel, G., Tournassat, C., Vinsot, A., Altmann, S. (2006). Modelling the porewater chemistry of the Callovian–Oxfordian formation at a regional scale. *C. R. Geoscience* **338**: 917–930.

Gaucher, E. C., Blanca, P., Matray, J. M., Michau, N. (2004). Modeling diffusion of an alkaline plume in a clay barrier. *Applied Geochemistry* **19**: 1505–1515.

GEOCISA UAM (2010). Informe Final de Proyecto I+D: "La Difusión de Contaminantes en las Barreas de Vertederos Urbanos y su Evolución en el Tiempo". Convocatoria 2007 de Concesión de Ayudas para la Realización de Proyectos de I+D+I en el Marco del Programa Nacional de Ciencias Y Tecnologías Medioambientales del Plan Nacional de I+D+I 2004-2007. Madrid, 224 pp.

Gera, F., Hueckel, T., Peano, A. (1996). Critical issues in modelling the long-term hydro-thermomechanical performance of natural clay barriers. *Engineering Geology* **41** (1-4): 17–33.

González, I., Galán, E., Miras, A., Aparicio, P. (1998). New uses for brick-making clays materials from the Bailén area (Southern Spain). *Clay Minerals* **33**: 453-465.

González, J.M., Bauluz, B., Fernández-Nieto, C., Yuste Oliete, A. (2005). Factors of controlling trace-element distribution in fine-grained rocks: the Albian kaolinite rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain). *Chemical geology* **214**: 1-19.

Grim, R. E. (1968). *Clay mineralogy*. McGraw-Hill. Nueva York, 596 pp.

Gullick, R.W., Weber, W.J., Gray, D.H. (1996). Organic contaminant transport through clay liners and slurry walls, 95-136. En: CMS workshop lectures. Organic pollutants in the environment. B. Sahwney (Editor) The clay Minerals Society. Boulder.

Guney, Y., Koparal, S., Aydilek, H. (2008). Sepiolite as an Alternative liner Material in municipal Solid Waste landfills. *Journal of Geotechnical And Geoenvironmental Engineering*, ASCE: 1166-1180.

Güven H. (1988). Smectites, 497-559. En: *Hydrous Phyllosilicates*. Bailey S.W. (Editor). Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy, 19. Washington D.C.

Güven H. (1992). Molecular aspects of clay/water interactions, 1-79. En: Clay-water interface and its rheological implications. Güven, N., Pollastro, R.M. (Editores). The Clay Minerals Society. Boulder CO.

Hacht, B. (2008). Complex Formation of Acetic Acid with Ca(II) and Mg(II) Under Physiological Conditions. *Journal Solution Chemistry* **37**: 155–163.

Harvey, C.C., Lagaly, G. (2006). Convencional applications, 501-540. En: Handbook of Clay Science. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Editores). Elsevier. Oxford

Herrington, T.M., Clarke, A.Q., Watts, J.C. (1992). The surface charge of kaolin. *Colloids and Surfaces*. **68**: 161-169.

Hervás, J., Martínez Santamaría, J.M., Ruiz, A.I., Regadío, M., de Soto, I., Rodríguez, M. y Cuevas, J. (2010). Long Term Column Experiments for Testing the Landfill Leachate Diffusion Through 0,5 m Thick Compacted Clay. Proceedings of the 6th International Congress on Environmental Geotechnics, New Delhi, India, Tata McGraw Hill Education Private Limited.

Hiemenz, P., R Rajagopalan, R. (1997). Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker, Inc., third edition, 650 pp.

Islam, J., Singhal, N (2002). A one-dimensional reactive multi-component landfill leachate transport model. *Environmental Modelling & Software* **17**: 531–543.

Kang, J.B., Shackelford, C. D. (2010). Membrane Behavior of Compacted Clay Liners. *Journal of Geotechnical and geoenvironmental engineering* **136** (10): 1368-1382

Karnland, O., Olsson, S., Nilsson, U. (2006). Mineralogy and sealing properties of various bentonite and smectite-rich clay materials. SKB technical report, 118 pp.

Kaufhold, S., Dohrmann, R., Klinkenberg, M. (2010). Water-uptake capacity of bentonites. *Clays and Clay Minerals* **58**: 37-43.

Kjeldsen, P., Christensen, T.H. (2001). A simple model for the distribution and fate of organic chemicals in a landfill: MOCLA. *Waste Management and Research*. **19**: 201-216.

Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H. (2002). Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **32** (4): 297-336.

Koch, D. (2002). Bentonites as a basic material for Technical base liners and site encapsulation cutoff walls. *Applied Clay Science* **21**: 1-11.

Krupka, K.M., Kaplan, D.I., Whelan, G., Serne, R.J., Mattigod, S.V. (1999). Understanding variation in partition coefficient, K_d , values. United States Office of Air and Radiation EPA 402-R-99-004B, 343 pp.

- Kulikowska, D., Klimiuk, E (2008). The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresource Technology* **99**: 5981-5985.
- Lagarly, G. (2006). Colloid clay science, 141-245. En: *Handbook of Clay Science*. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagarly, G. (Editores). Elsevier. Oxford.
- Li, L., Benson, C. H. y Lawson, E.M. (2006). Modeling porosity reductions caused by mineral fouling in continuous-wall permeable reactive barriers. *Journal of Contaminant Hydrology* **83** (1-2): 89–121.
- Liang, L., Moline, G., Sullivan, A., West, L. (2002). Integration of Geochemical Data and Hydraulic Changes at Permeable Reactive Barriers Sites. ORO-9-SS-30, Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge, 35 pp.
- Lobo, A., Tejero, I. (2007). MODUELO 2: A new version of an integrated simulation model for municipal solid waste landfills. *Environmental Modelling & Software* **22**: 59-72.
- Lloret, A., Villar, M.V., Sánchez, M., Gens, A., Pintado, X., Alonso, E.E. (2003). Mechanical behaviour of heavily compacted bentonite under high suction changes. *Géotechnique* **53** (1): 27-40.
- Madsen, F.T. (1998). Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals* **33**: 109-129.
- Malusis, M.A., Shackelford, C.D., Olsen, H.W. (2003). Flow and transport through clay membrane barriers. *Engineering Geology* **70**: 235–248.
- Manning, D.A.C., Hutcheon, I.E. (2004). Distribution and mineral controls on ammonium in deep groundwaters. *Applied Geochemistry* **19**: 1495-1503.
- Marttinen, S.K., Kettunen, R.H., Rintala, J.A. (2003). Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Science of the Total Environment* **301**: 1-12.
- Mayer, K.U., Blowes, D.W., Frind, E.O. (2001). Reactive transport modeling of an in situ reactive barrier for the treatment of hexavalent chromium and trichloroethylene in groundwater. *Water Resources Research* **37** (12): 3091–3103.
- Meju, M.A. (2000). Geoelectrical investigation of old/abandoned, covered landfill sites in urban areas: model development with a genetic diagnosis approach. *Journal of Applied Geophysics* **44**: 115-150.
- Metz, V., Raanan, H., Pieper, H., Bosbach, D., Ganor, J. (2005). Towards the establishment of a reliable proxy for the reactive surface area of smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69** (10): 2581-2591.
- Michael, A., Malusis, M.A., Shackelford, D (2002). Theory for reactive solute transport through clay membrane barriers. *Journal of Contaminant Hydrology* **59**: 291-316.

Michot, L.J., Villeras., F. (2006). Surface area and porosity, 965-978. En: Handbook of Clay Science. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagarly, G (Editores). Elsevier. Oxford.

MIMAM (2003). Desarrollo técnico del Real Decreto 1481/2001 (Anexos I y III). Rv. 07. Documento de Trabajo. Subdirección General de Calidad Ambiental. MIMAM, 86 pp.

Mitchel, J.K., Madsen, F.T. (1987). Chemical effects on clay hydraulic conductivity. Geotechnical special publication **13**: 87-116.

Mohammadzadeh, H., Clark, I., Marschner, M., St-Jean, G. (2005). Compound Specific Isotopic Analysis (CSIA) of landfill leachate DOC components. Chemical Geology **218**: 3 –13.

Molera, M., Eriksen, T., Jansson, M (2003). Anion diffusion pathways in bentonite clay compacted to different dry densities. Applied Clay Science **23**: 69– 76.

Moore, D.M., Reynolds, R.C. (1989). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press. Nueva York, 332 pp.

Mor, S., Ravindra, K., Dahiya, R.P., Chandra, A. (2006). Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site. Environmental Monitoring and Assessment **118**: 435–456.

Morillas, P., Castelló, R.; Vizcayno, C. (2009). Laboratory alteration of gypsiferous materials below a landfill. Waste Management **29**: 1359–1369.

Morrison, S.J., Metzler D.R., Dwyer B.P. (2002). Removal of As, Mn, Mo, Se, U, V and Zn from groundwater by zero-valent iron in a passive treatment cell: reaction progress modeling. Journal of Contaminant Hydrology **56** (1-2): 99–116.

Mostbauer, P. (2003). Criteria selection for landfills: do we need a limitation on inorganic total content. Waste management **23**: 547-554.

Murray, H.H. (2006). Applied Clay Mineralogy. Elsevier. Bloomington, 188 pp.

Muurinen, A., Lehtikoinen, J. (1999). Porewater chemistry in compacted bentonite. Engineering Geology **54**: 207–214.

Nanny, M.A., Ratasuk, N. (2002). Characterization and comparison of hydrophobic neutral and hydrophobic acid dissolved organic carbon isolated from three municipal landfill leachates. Water Research **36**: 1572–1584.

National Groundwater and Contaminated Land Centre (2003). Review of ammonium attenuation in soil and groundwater. Environment Agency. Bristol, 74 pp.

Nir, S., El Nahhal, T., Undabeytia, T., Rytwo, G., Polubesova, T., Mishael, Y., Rabinovitz, U., Rubin, B. (2006). Clay and pesticides, 677-691. En: Handbook of Clay Science. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagarly, G. (Editores). Elsevier. Oxford.

Noy, D. J. (1998). User Guide to PRECIP, a Program for Coupled Flow and Reactive Solute Transport. British Geological Survey. Reino Unido.

Ochs, M., Lothenbach, B., Shibata, M., Yui, M (2004). Thermodynamic modeling and sensitivity analysis of porewater chemistry in compacted bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth* **29**: 129–133.

Olivella, S., Gens, A., Carrera, J., Alonso, E.E. (1994). Nonisothermal multiphase flow of brine and gas through saline media. *Transport in Porous Media* **15**: 271-293.

Olivella, S., Gens, A., Carrera, J., Alonso, E.E. (1996). Numerical simulator for a simulator (CODE_BRIGHT) for the coupled analysis of saline media. *Eng. Comput.* **13**: 87-112.

Owen, J.A., Manning, D.A.C. (1997). Silica in landfill leachates: implications for clay minerals stabilities. *Applied Geochemistry* **12**: 267-280.

Ozkaya, B., Demir, A., Bilgili, S. (2006). Mathematical simulation and long-term monitoring of leachate components from two different landfill cells. *Journal of Hazardous Materials* **135**: 32-39.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. U.S. Department of the Interior, U. S. Geological Survey. Colorado.

Pearson F.J., Waber, H. N., Scholtis A. (1998). Modelling the chemical evolution of porewater in the Palfris Marl, Wellenber, Central Switzerland. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **506**: 789-796.

Pivato, A., Raga, R. (2006). Tests for the evaluation of ammonium attenuation in MSW landfill leachate by adsorption into bentonite in a landfill liner. *Waste Management* **26**: 123–132.

Primo, V. (1999). DRXWin & CreaFit 2.0: Graphical and Analytical Tools for Powder XRD Patterns. *Powder Diffraction* **14**: 70-73.

Pusch, R. (2006). Clays and nuclear waste management, 703-716. En: *Handbook of Clay Science*. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagarly, G. (Editores). Elsevier. Oxford.

Ramírez, S. 2000. Alteración alcalina hidrotermal de la barrera de bentonita por aguas intersticiales de cementos. Tesis Doctoral. Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid.

Rao, S.M., Shivananda, P. (2005). Role of osmotic suction in swelling of saltamended clays. *Can. Geotech. J.* **42**: 307-315.

Rao, S.M., Thyagaraj, T. (2007). Role of direction of salt migration on the swelling behaviour of compacted clays. *Applied Clay Science* **38**: 113–129.

Regadío, M., Cuevas, J., Gismera, M.J., Leguey, S., Procopio, J.R., Ruiz, A.I., Sánchez, N., Sevilla, M.T., Da Silva, P., De Soto, I.S. (2007). Estudio de la Contaminación en Vertederos Antiguos Construidos en Arcillas. *Macla* **9**: 201-202.

Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P. (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials* **150**: 468–493.

Rhoades, J.D. (1982). Cation exchange capacity, 149-157. En: *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties* (2nd edition). Miller, A.L., Keeney, D. R. (Editores). Soil Science Society of America. Madison.

Rolle, M., Clement, P., Sethi, R., Di Molfetta, A. (2008). A kinetic approach for simulating redox-controlled fringe and core biodegradation processes in groundwater: model development and application to a landfill site in Piedmont, Italy. *Hydrological Processes* **22**(4905-4921).

Rosanne, M., Mammar, N., Koudina N., Prunet-Foch, B., Thovert, J.F., Tevissen, E., Adler, P.M. (2003). Transport properties of compact clays II. Diffusion. *Journal of Colloid and Interface Science* **260**: 195–203.

Roscoe, K.H., Burland, J.B. (1968). On the generalised stress-strain behaviour of wet clay, 535-609. En: *Engineering Plasticity*. Cambridge University Press. Cambridge.

Rowe, R.K. (1989). Movement of pollutants through clayey soil. *Annual Geotechnical Conf. Minnesota Section ASCE*, St. Paul: 1-34.

Rowe, R.K., Quigley, R.M., Booker, J.R (1995). *Clayey barrier systems for waste disposal facilities*. Spon Press. Abingdon, 390 pp.

Rozalén, M., Huertas, F.J., Brady, P.V. (2009). Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**: 3752-3766.

Ruiz-Hitzky, E., Van Meerbeek, A. (2006). Clay minerals -and organoclay- polymer nanocomposite, 583-621. En: *Handbook of Clay Science*. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagarly, G. (Editores). Elsevier. Oxford.

Ruiz, A.I., Cuevas, J., De Soto, I.S., Regadío, M., Rodríguez, M. (2009). Transporte de Cloruro de Amonio a través de Barreras Compuestas de Diferentes Arcillas Naturales. *Macla* **11**: 167-168.

Ruiz, A.I., De Soto, I.S., Sánchez-Jiménez, N., Regadío, M., Fernández, R., Cuevas, J. (2010). Ammonium chloride transport through different natural clay barriers. *Book of abstracts of the 2010 SEA-CSSJ-CMS trilateral clay meeting on clays*. Sevilla, Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca: 214.

- Ruiz de León, D., Cuevas, J., Fernández, R., Sánchez, L., Leguey, S. (2003). Efectos de la molienda en la caracterización mineralógica de materiales sepiolíticos y esmectíticos. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía* **26**: 155-165.
- Saaltink, M.W, Benet, I., Ayora, C. (1997). RETRASO, Fortran Code for Solving 2D Reactive Transport of Solutes, Users's guide. Departamento de Ingeniería del Terreno, Universidad Politécnica de Cataluña e Instituto de Ciencias de la Tierra.Barcelona.
- Saaltink, M.W, Battle, F., Ayora, C., Carrera, J., Olivella, S. (2004). RETRASO a code for modeling reactive transport in saturated and unsaturated porous media. *Geologica Acta* **2**(3): 235-251.
- Saaltink, M.W., Ayora, C., Olivella, S. (2005). User's guide for RetrasoCodeBright (RCB). Departamento de Ingeniería del Terreno, Universidad Politécnica de Cataluña e Instituto de Ciencias de la Tierra.Barcelona.
- Salem, Z., Hamouri, K., Djemaa, R., Allia, K. (2008). Evaluation of landfill leachate pollution and treatment. *Desalination* **220**: 108–114.
- Samper, J., Juncosa, R., Delgado, J. y Montenegro, L. (1998). CORE-LE Users Manual. Draft version. Universidad de La Coruña. La Coruña.
- Samper, J., Ayora, C. (1993). Acoplamiento de modelos de transporte de solutos y modelos de reacciones químicas. *Estudios Geológicos* **49**: 233-251.
- Samper, F.J., Fernández, A.M., Zheng, L. Montenegro, L., Rivas, P., Dai, Z. (2003a). Modelización directa e inversa del transporte reactivo multicomponente en medios de doble porosidad. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo* **4**: 261-270.
- Samper, F.J., Vázquez, A.M., Montenegro, L (2003b). Modelización hidrogeoquímica de extractos acusos para la obtención de la composición química del agua intersticial. *Estudios de la Zona No Saturada del Suelo* **4**: 251-260.
- Sanchez-Chardi, A., Nadal, J. (2007.). Bioaccumulation of metals and effects of landfill pollution in small mammals. Part I. The greater white-toothed shrew, *Crocidura russula*. *Chemosphere* **68**: 703-711.
- Sánchez, M., Gens, A., do N. Guimaraes, L., Olivella, S. (2005). A double structure generalized plasticity model for expansive materials. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics* **29**: 751-787.
- Sanz Llano, J.J. (1975). *Mecánica de suelos*. Reunión de Ingenieros. Técnicos Asociados, S. A. Barcelona, 225 pp.
- Sawney, B. L. (1996). Sorption and desorption of organic contaminants by clays and soils, 45-69. En: *Organic Pollutants in the Environment*. Sawney B. L. (Editor), CMS workshop lectures.

Schoonheydt, R.A., Johnston, C.T. (2006). Surface and interface chemistry of clay minerals, 87-113. En: Handbook of Clay Science. Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagarby, G. (Editores). Elsevier. Oxford.

Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation of the mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 391c.

Shen, L., Chen, Z. (2007). Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. Chemical Engineering Science **62**: 3748 – 3755.

Shouliang, H.U.O., Beidou, X.I., Haichan, Y.U., Liansheng, H.E., Shilei, F.A.N., Hongliang, L.I.U. (2008). Characteristics of dissolved organic matter (DOM) in leachate with different landfill ages. Journal of Environmental Sciences **20**: 492–498.

Smith, D., Pivonka, P., Jungnickel, C., Fityus, S. (2004). Theoretical Analysis of Anion Exclusion and Diffusive Transport Through Platy-Clay Soils. Transport in Porous Media **57**: 251–277.

Spagni, A., Lavagnolo, M.C., Scarpa, C., Vendrame, P., Rizzo, A., Luccarini, L., (2007). Nitrogen removal optimization in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate. Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering. **42**: 757-765.

Sposito, G. (1989). The Chemistry of Soils. Oxford University Press. Nueva York, 234 pp.

Sposito, G. (1990). Mineral-Water interface geochemistry. Reviews in Mineralogy, M.F., White, A.F. **23**: 261-278.

Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S., Soper, A.K., Greathouse, J.A. (1999). Surface geochemistry of the clay minerals. Proceeding of the National Academy of Science of the United States of America **96**: 3358-3364.

Sreedeeep, S., Singh, D.N. (2006). Methodology for determination of osmotic suction of soils. Geotechnical and Geological Engineering **24**: 1469-1479.

Srodon, J., Drits, V.A., McCarty, D.K., Hsieh, J.C.C., Eberl, D.D., (2001). Quantitative X-ray diffraction analysis of clay bearing rocks from random preparations. Clays and Clay Minerals **49**: 514–528.

Statom, R.A., Thyne, G.D., McCray, J.E. (2004). Temporal changes in leachate chemistry of a municipal solid waste landfill cell in Florida, USA. Environmental Geology **95**: 982–991.

Steefel, C.I. (2010). Development of an explicit diffuse layer model for CrunchFlow. Berkeley, CA, 11 pp.

Steefel, C.I., De Paolo, D.J., Lichtner, C.P. (2005). Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. Earth and Planetary Science Letters **240**: 539– 558.

- Steeffel, C. I., Yabusaki, S.B. (1996). OS3D/GIMRT. Software for Multicomponent-Multidimensional Reactive Transport. User Manual and Programmes Guide. PNL-11166. Lawr. Liv. Nat. Lab., Livermore, CA.
- Stumm, W. (1992). Chemistry of the Solid-Water Interface. John Wiley & Sons. Nueva York, 428
- Swati, M., Rema, T., Joseph, K. (2008.). Hazardous organic compounds in urban municipal solid waste from a developing country. *Journal of Hazardous Materials* **160**: 213-219.
- Tatsi, A.A., Zouboulis, A.I. (2002). A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). *Advances in Environmental Research* **6**: 207- 219.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vigil, S. (1994). Gestión integral de residuos sólidos. McGrawHill. Madrid, 1107 pp.
- Tejero, I., Szanto, M., Fantelli, M., Diaz, R. (1991). Caracterización y tratabilidad de los lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos: caso del vertedero de Meruelo. *Retema: revista técnica del medio ambiente* **25**: 111-118.
- Thomas, W. G. (1982). Exchangeable cations, 159-165. En: *Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties* (2nd edition). Miller, A.L., Keeney, D. R. (Editores). Soil Science Society of America. Madison.
- Thornton, S.F., Tellam, J.H., Lerner, D.N. (2000). Attenuation of landfill leachate by UK Triassic sandstone aquifer materials 1. Fate of inorganic pollutants in laboratory columns. *Journal of Contaminant Hydrology* **43**: 327–354.
- Timms, W.A., Hendry, M.J. (2007). Quantifying the impact of cation exchange on long-term solute transport in a clay-rich aquitard. *Journal of Hydrology* **332**: 110-122.
- Touret, O., Pons, C.H., Tessier, D., Tardy, Y. (1990). Étude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals* **25**: 217-234.
- Vadillo, I., Carrasco, F., Andreo, B., García de Torres, A., Bosch, C. (1999). Chemical composition of landfill leachate in a karst area with a Mediterranean climate (Marbella, southern Spain). *Environmental Geology* **37** (4): 326-332.
- van der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V., Goblet, P. (2003). Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences* **29** (3): 265-275.
- Van Loon, L.R., Glaus, M.A., Muller, W. (2007). Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion. *Applied Geochemistry* **22**: 2536–2552.

- VanGulck, J.F., Rowe, K (2004a). Influence of landfill leachate suspended solids on clog (biorock) formation. *Waste Management* **24**: 723–738.
- VanGulck, J.F., Rowe, K (2004b). Evolution of clog formation with time in columns permeated with synthetic landfill leachate. *Journal of Contaminant Hydrology* **75**: 115–139.
- Vázquez, M., Jimenez-Millan, J. (2004). Clay raw materials from the Triassic Red Beds (Northern Jaen, Spain) for making ceramic construction materials. *Mater. Construc.* **54**: 5-20.
- Velde, B. (1992). Introduction to clay minerals. Chemistry, origin, uses and environmental significance. Chapman and Hall. London, 196 pp.
- Verburg, K., Baveye, P. (1994). Hysteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clay minerals: A critical review. *Clays Clay Miner* **42**: 207-220.
- Villar, M.V., Sánchez, M., Gens, A. (2008). Behaviour of a bentonite barrier in the laboratory: Experimental results up to 8 years and numerical simulation. *Physics and Chemistry of the Earth* **33**: S476-S485.
- Wersin, P. (2003). Geochemical modelling of bentonite porewater in high-level waste repositories. *Journal of Contaminant Hydrology* **61**: 405– 422.
- Whitworth, T.M., Ghazifard, A. (2009). Membrane effects in clay-lined inward gradient landfills. *Applied Clay Science* **43**: 248-252.
- Wieland, E., Wanner, H., Albinsson, Y., Wersin, P., Karnland, O (1994). A surface chemical model of the bentonite-water interface and its implications for modelling the near field chemistry in a repository for spent fuel. SKB. Technical report 94-26.
- Williams, P. T. (2005). Waste treatment and Disposal. John Willey & Sons. Chichester, 380 pp.
- Wood, D.M. (1990). Soil Behaviour and Critical State Soil Mechanics. Cambridge University Press. Cambridge, 462 pp.
- Yabusaki, S., Cantrell, K., Sass, B., Steefel C.I. (2001). Multicomponent reactive transport in an in situ zero-valent iron cell. *Environmental Science and Technology* **35** (7): 1493–1503.
- Zaïri, M., Ferchichi, M., Ismail, A., Jenayeh, M., Hammami, H. (2004). Rehabilitation of El Yahoudia dumping site, Tunisia. *Waste Management* **24**: 1023-1034.
- Zarzinger, H., Koerner R.M. and Gartung, E (2002). Clay Geosinthetic Barriers. Lisse, 399 pp.
- Zhang, F., Xu, H., Konishi, H., Roden, E.E. (2010). A relationship between d104 value and composition in the calcite-disordered dolomite solid-solution series. *American Mineralogist* **95**: 1650–1656.

Zhang, J.W., Nancollas, G.H. (1990). Mechanisms of growth and dissolution of sparingly soluble salts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **23**: 365-396.



Anexos



ANEXO I. LAS ARCILLAS NATURALES



Mapa de localización de las canteras de las arcillas naturales.



Cantera de Ariño (Teruel). Arcillas blancas/grises.



Cantera de Bailén (Jaén). Arcillas negras.



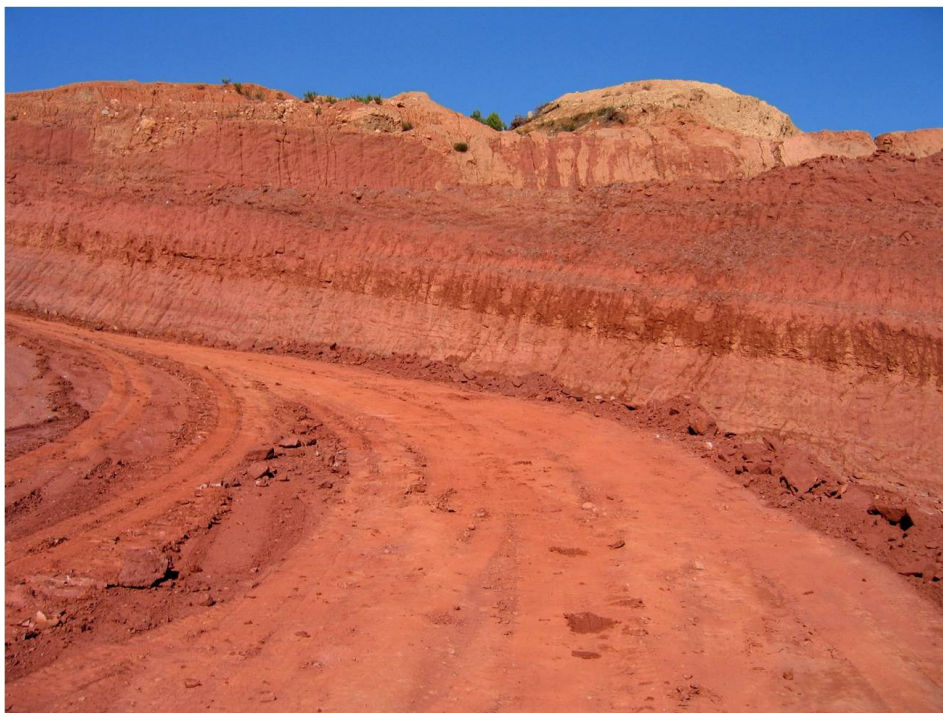
Cantera de Carboneros (Jaén). Arcillas rojas.



Cantera de Pantoja (Toledo). Arcillas marrones.



Cantera de Pantoja (Toledo). Arcillas marrones.



Cantera de El Papiol (Barcelona). Arcillas rojas.

ANEXO II. ENSAYOS A MACROESCALA. COLUMNAS 0.5 m DE ESPESOR

Resultados de análisis de humedad y análisis de aniones solubles

Columna de Ariño (10 meses).

Lixiviado Ácido (L3) Cota desde la base (cm)	Humedad (%)	Cl ⁻ (mg/kg)	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	CH ₃ COO ⁻ Área señal
53,0	39,8	1033	2026	52
47,5	35,3	664	3805	34
42,5	31,1	671	4521	20
37,5	29,5	615	4559	16
32,5	26,5	325	5197	11
27,5	25,9	300	6688	8
22,5	24,0	236	5210	7
17,5	23,1	221	4700	4
12,5	23,0	160	4925	4
7,5	22,6	128	4787	2
2,5	-	114	4475	3
Lixiviado El Garráf (L2) Cota desde la base (cm)	Humedad (%)	Cl ⁻ (mg/kg)	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	
56,5	-	1902	477	
50,5	48,9	1617	155	
44	48,3	1166	2720	
37,5	43,3	1026	5912	
32,5	42	869	5959	
27,5	37,4	757	5702	
22,5	35,5	536	4671	
17,5	36,3	393	5143	
12,5	35,9	274	5939	
7,5	36,2	198	5415	
2,5	38,1	169	5500	

Columna de Carboneros (10 meses).

Lixiviado Ácido (L3) Cota desde la base (cm)	Humedad (%)	Cl ⁻ (mg/kg)	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	CH ₃ COO ⁻ Área señal
49,5	21,4	807,86	261,8	139,977
45,5	18,2	668,1	281,42	111,341
42,5	16,8	551	164,86	87,274
39	16,1	459,88	88,28	60,476
33,5	16	357,94	155,7	23,124
27,5	15,3	282,78	338,48	5,408
22,5	15,3	240,9	223,76	0,587
17,5	15,7	195,96	273,92	0,583
12,5	15,6	196,34	799,4	0,698
7,5	15,1	124,36	271,18	0,911
2,5	15,7	119,62	308,48	0,712
Lixiviado El Garráf (L2) Cota desde la base (cm)	Humedad (%)	Cl ⁻ (mg/kg)	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	
50,5	-	1265	105	
47,5	17,6	852	197	
42,5	17,7	670	64	
37,5	14,0	697	54	
32,5	15,8	660	80	
27,5	16,0	597	91	
22,5	15,1	604	116	
17,5	14,9	377	125	
12,5	15,3	270	134	
7,5	13,4	287	130	
2,5	14,6	186	136	

Columna de Pantoja (10 meses).

Lixiviado Ácido (L3) Cota desde la base (cm)	Humedad (%)	Cl ⁻ (mg/kg)	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	CH ₃ COO ⁻ Área señal
50,5	31,1	942	1188	16,857
45,5	26,8	666	183	31,753
41,5	25,3	634	348	42,478
35,5	24,6	634	276	46,147
30,5	24,1	659	389	44,054
25,5	23,3	643	397	36,221
20,5	23,4	717	667	24,015
16,5	23,2	697	1752	20,507
12,5	23	697	3265	25,311
7,5	22,8	800	12779	18,909
2,5	25,2	772	16430	20,061
Lixiviado El Garráf (L2) Cota desde la base (cm)	Humedad (%)	Cl ⁻ (mg/kg)	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	
51,5	56,5	5895	1568	
47,5	36	1727	323	
42,5	32	1494	722	
37,5	29,4	1567	947	
32,5	28	1557	2026	
27,5	27,7	1620	3024	
22,5	26,2	1885	4794	
17,5	25,4	2067	6429	
12,5	25,5	1748	5862	
7,5	24,8	2138	6615	
2,5	23	1897	6029	

Columna de El Papiol (6 meses).

Lixiviado Ácido (L3) Cota desde la base (cm)	pH	REDOX (mV)	Densidad seca (g/cm ³)	Humedad (%)	Cl ⁻ (mg/kg)	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	CH ₃ COO ⁻ Área señal
51	7,99	189	-	34,8	650	306	2052
49	8,07	171	-	28,2	695	204	2273
46,5	8,09	159	1,62	24,2	553	175	1871
43,5	8,21	154	1,60	23,6	505	164	1676
41	8,2	152	1,65	21,5	401	149	1407
38	8,24	141	1,75	17,2	402	153	1393
34	8,01	130	1,76	17,6	297	136	997
29	8,04	108	1,77	16,6	286	150	862
23,5	8,32	192	1,77	16,3	180	144	411
18	8,28	189	1,72	15,9	169	168	245
12,5	8,32	189	1,81	16,0	136	170	136
7,5	8,41	189	1,80	15,4	96	155	47
2,5	8,64	187	1,83	15,5	87	161	22
1	8,41	188	-	-	88	177	19
Lixiviado El Garráf (L2) Cota desde la base (cm)	pH	REDOX (mV)	Densidad seca (g/cm ³)	Humedad (%)	Cl ⁻ (mg/kg)	SO ₄ ²⁻ (mg/kg)	
53	8,77	-224	-	29,96	3792	134	
49	8,96	89	-	28,76	3150	37	
47	8,85	131	-	27,68	2799	23	
45	8,88	120	1,59	20,22	2139	24	
43	8,89	115	1,55	19,54	1967	33	
39	8,71	135	1,70	17,28	1810	67	
34	8,57	155	1,80	15,79	1562	107	
29	8,42	167	1,72	14,76	1216	120	
24	8,57	172	1,74	13,35	760	134	
19	8,41	153	1,79	13,37	586	136	
14	8,64	153	1,81	12,83	370	134	
9	8,9	159	1,89	13,4	288	150	
5	8,96	154	1,78	13,15	196	154	
2	8,87	126	1,66	13,49	182	194	

Columna de Bailén (4 años). Profundidad (cm), COT ($\mu\text{g/g}$), H_2O (%), Cl^- y SO_4^{2-} (mmol/kg), cationes de cambio (cmol(+)/Kg).

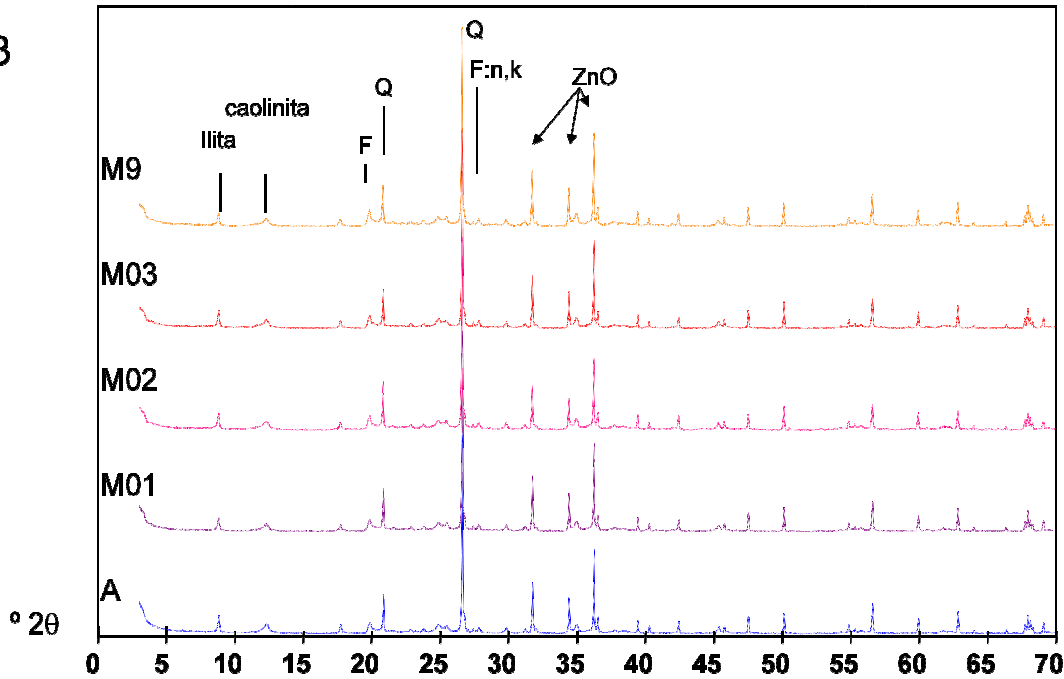
L2	Profundidad	pH	COT	H_2O	Cl^-	SO_4^{2-}	XNH_4	XNa	XK	X_2Ca	X_2Mg	$\Sigma \text{ C.E.}$
O1	0	8,1	649	36,9	53	61	8,0	1,2	1,7	59	5,3	75
O2	1,25	8,9	473	39,2	43	15	6,6	2,4	1,6	62	2,8	75
O3	3,75	8,9	627	39,2	34	13	5,5	2,6	1,9	43	4,2	57
5,1	7,5	8	416	36,7	42	39	6,2	2,0	2,9	36	4,6	52
5,2	12,5	8,3	514	27,8	42	81	7,8	1,7	1,8	38	4,1	54
4	22	8,4	544	1,5	38	30	1,3	1,0	1,5	31	3,6	38
3	34	7,8	354	1,8	31	123	1,4	0,7	0,6	32	3,9	38
2	44	7,8	311	2,1	32	123	0,9	0,5	0,4	34	5,9	41
1	52	7,7	282	2,2	28	101	1,1	0,4	0,4	32	4,8	38
L3	Profundidad	pH	COT	H_2O	Cl^-	SO_4^{2-}	XNH_4	XNa	XK	X_2Ca	X_2Mg	$\Sigma \text{ C.E.}$
O1	0		83	50,4	24	36	2,2	0,2	0,9	83	6,0	93
O2	1,25	8	61	38,0	17	43	1,4	0,3	0,5	76	4,6	83
O3	3,75	8	55	33,4	16	51	1,3	0,3	0,5	74	4,8	81
O4	6,25	7,8	58	32,3	16	87	1,1	0,2	0,4	90	2,1	94
O5	8,75	7,9	61	29,8	15	33	1,2	0,3	0,6	82	4,1	88
O6	11	7,7	65	26,6	14	58	1,2	0,2	0,5	70	2,6	74
6	17	7,6	70	20,6	14	103	0,7	0,2	0,4	64	1,8	67
5	25	7,6	77	23,0	12	110	0,5	0,1	0,4	67	2,6	71
4	31	7,6	80	20,1	12	115	0,4	0,2	0,3	58	3,3	62
3	36,5	7,6	86	21,5	15	108	0,3	0,2	0,3	64	3,5	68
2	42,75	7,5	79	23,0	14	107	0,2	0,2	0,3	69	4,1	73
1	50,25	7,6	77	23,0	9	116	0,2	0,2	0,4	65	4,7	70

Mineralogía arcillas seleccionadas: Cuantificación de la cantidad de filosilicatos presentes (arcillas). carbonatos y sales solubles.

F: filosilicatos (arcilla); Q: cuarzo
Fn: feldespato sódico; Fk: feldespato potásico
Ca: calcita; Do: dolomita; S: siderita
H: hematitas (Fe2O3); Y: yeso; P: Pirita

	F	Q	Fn	Fk	Ca	Do	S	H	Y	P
A4	75	22	1	1	<1	<1		1	<1	nd
M01	77	20	1	1	nd	nd	<1	<1	nd	nd
M02	77	20	1	1	<1	nd	<1	<1	nd	nd
M03	79	18	1	<1	nd	nd	<1	<1	<1	nd
M9	78	19	1	1	<1	nd	<1	<1	1	nd

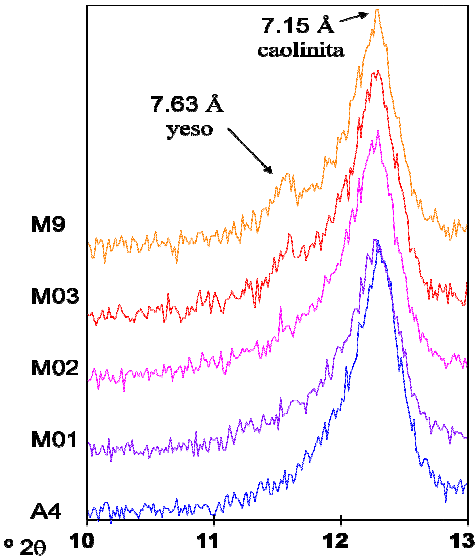
L3



Arcilla de Ariño. L3. Difractogramas de polvo.

L3

Detección del yeso en la arcilla de Ariño

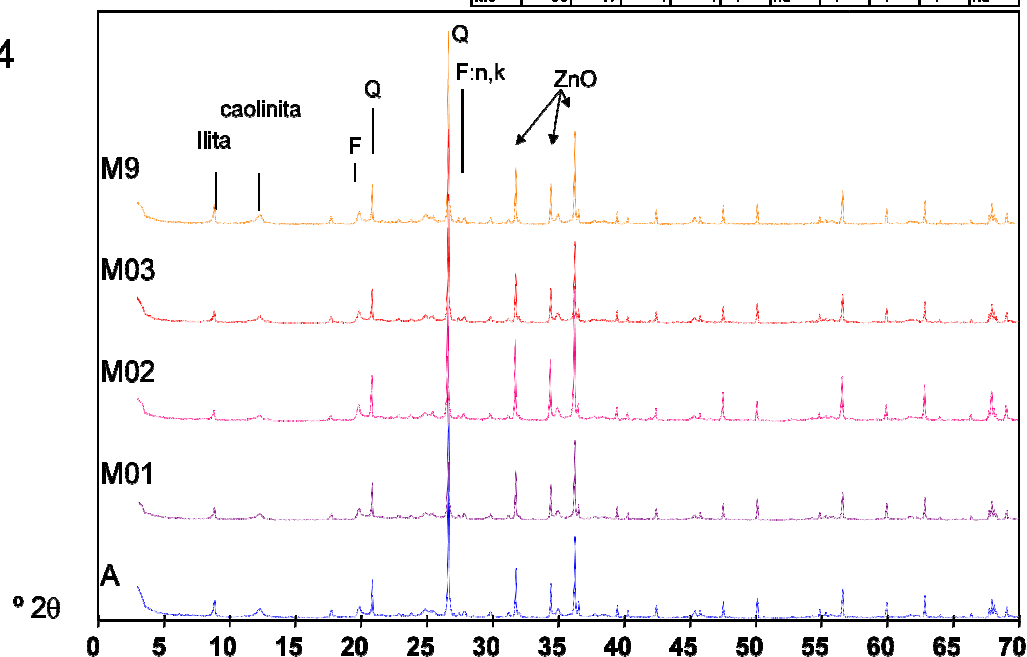


Arcilla de Ariño. L3. Detalle del pico del yeso.

F: filosilicatos (arcilla); Q: cuarzo
 Fn: feldespato sódico; Fk: feldespato
 potásico
 Ca: calcita; Do: dolomita; S: siderita
 H: hematitas (Fe₂O₃); Y: yeso; P: Pirita

	F	Q	Fn	Fk	Ca	Do	S	H	Y	P
A4	75	22	1	1	<1	<1		<1	nd	nd
M01	79	18	1	1	<1	nd	<1	<1	nd	nd
M02	80	18	1	1	<1	nd	<1	<1	nd	nd
M03	80	18	1	<1	<1	nd		<1	<1	nd
M9	80	17	1	1	<1	nd	<1	<1	<1	nd

L4

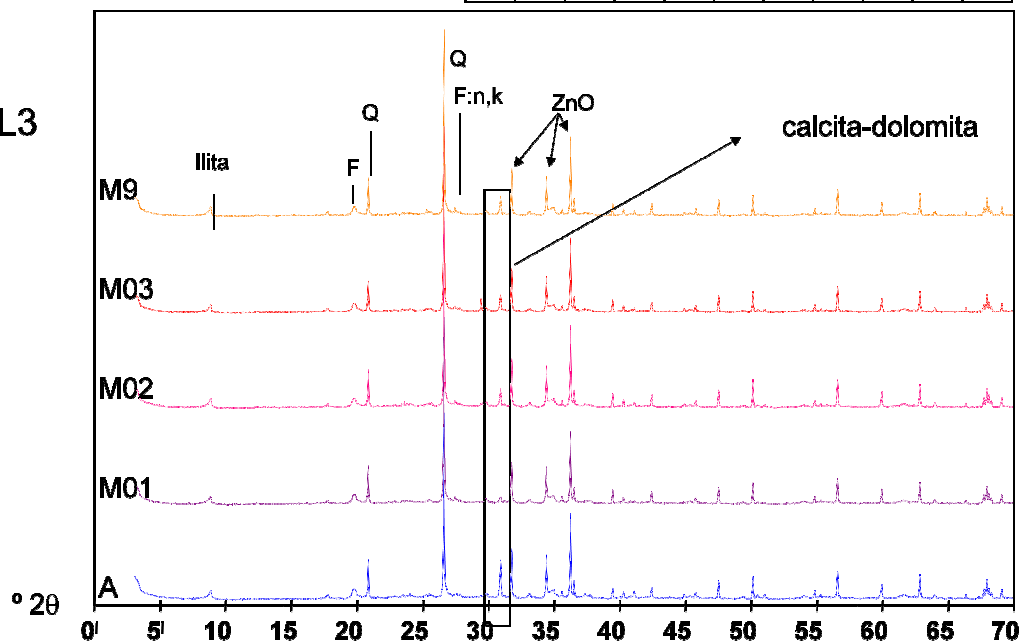


Arcilla de Ariño. L4. Difractogramas de polvo.

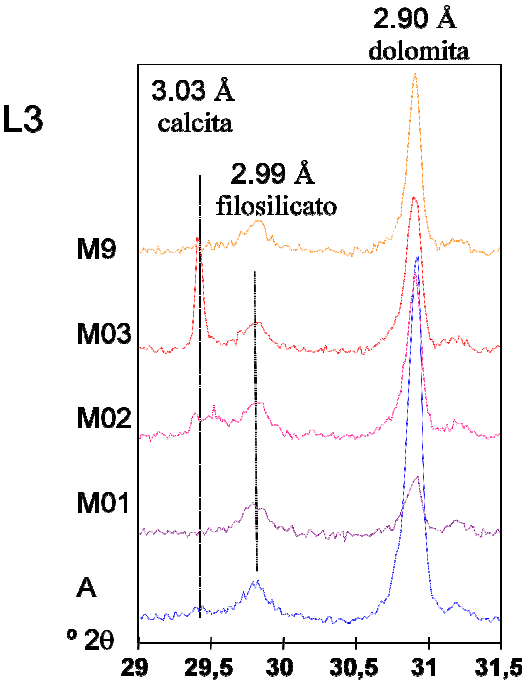
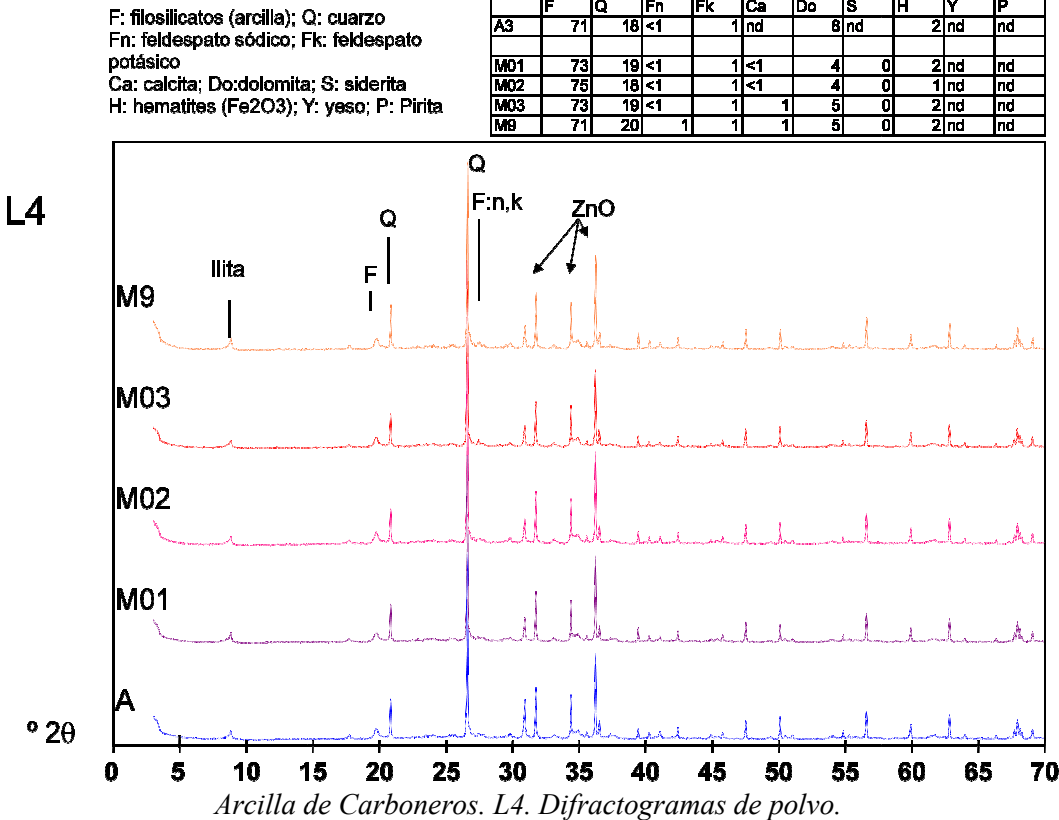
F: filosilicatos (arcilla); Q: cuarzo
 Fn: feldespato sódico; Fk: feldespato
 potásico
 Ca: calcita; Do: dolomita; S: siderita
 H: hematitas (Fe₂O₃); Y: yeso; P: Pirita

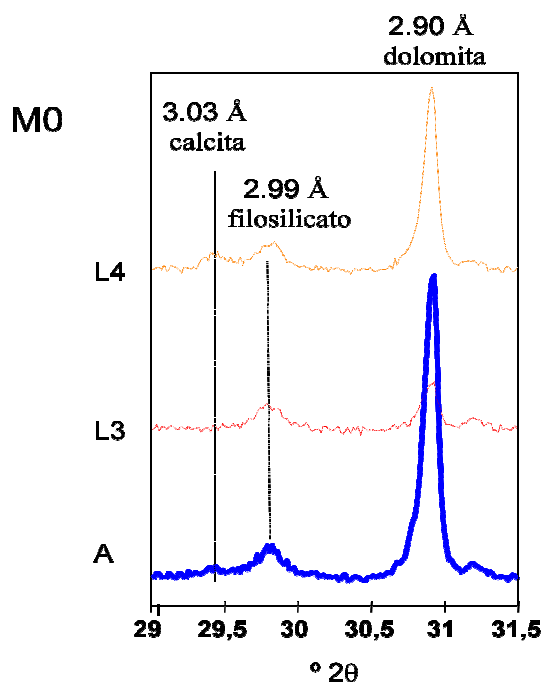
	F	Q	Fn	Fk	Ca	Do	S	H	Y	P
A3	71	18	<1		1	nd	8	nd	2	nd
M01	75	20	<1		1	nd	2	nd	1	nd
M02	73	19		1	1		5	nd	1	nd
M03	69	22		1	1	2	5	nd	2	nd
M9	71	22	<1		1	<1	4	nd	2	nd

L3



Arcilla de Carboneros. L3. Difractogramas de polvo.



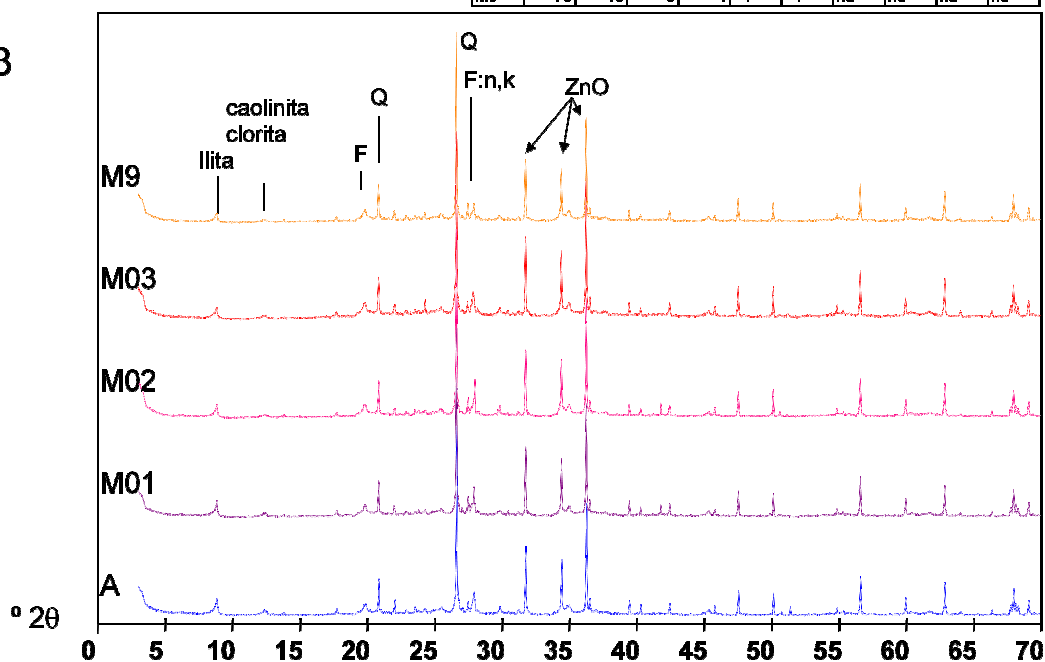


Arcilla de Carboneros. M0. Evolución de los carbonatos en la muestra superficial.

F: filosilicatos (arcilla); Q: cuarzo
Fn: feldespato sódico; Fk: feldespato
potásico
Ca: calcita; Do: dolomita; S: siderita
H: hematites (Fe₂O₃); Y: yeso; P: Pirita

	F	Q	Fn	Fk	Ca	Do	S	H	Y	P
A1	75	17	5	2	<1	1	nd	nd	nd	nd
M01	78	15	5	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd
M02	80	16	3	1	<1	<1	nd	nd	nd	nd
M03	79	16	2	2	<1	<1	nd	nd	nd	nd
M9	75	18	5	1	<1	<1	nd	nd	nd	nd

L3

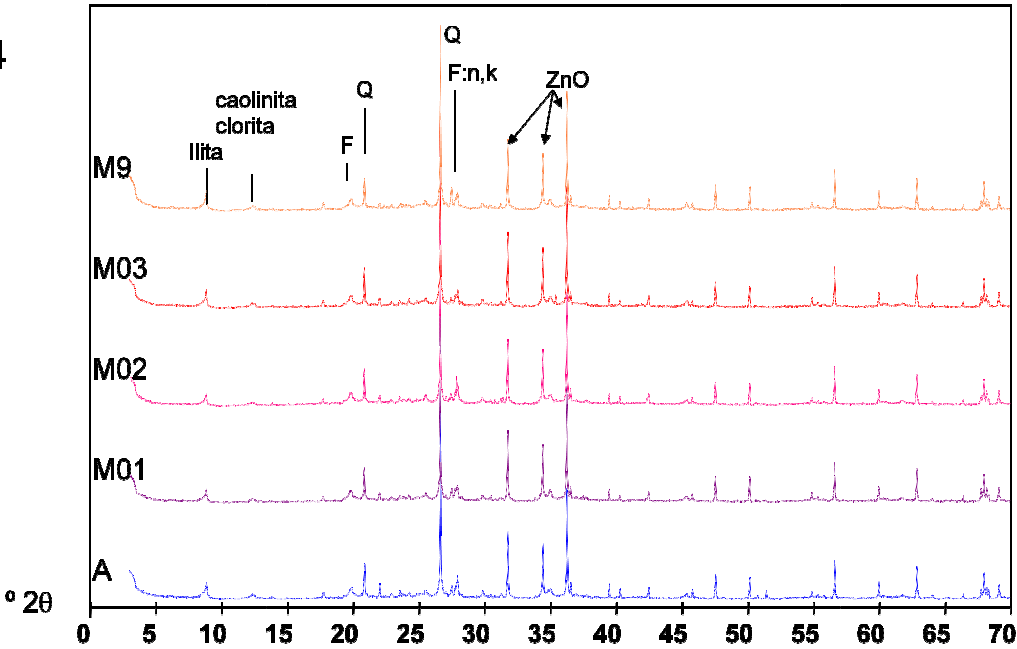


Arcilla de Pantoja. L3. Difractogramas de polvo.

L4

F: filosilicatos (arcilla); Q: cuarzo
Fn: feldespato sódico; Fk: feldespato
potásico
Ca: calcita; Do: dolomita; S: siderita
H: hematitas (Fe₂O₃); Y: yeso; P: Pirita

	F	Q	Fn	Fk	Ca	Do	S	H	Y	P
A1	75	17	5	2	<1	1	nd	nd	nd	nd
M01	81	15	2	2	<1	<1	0	0	0	0
M02	77	17	3	2	<1	1	0	0	0	0
M03	75	19	4	1	<1	<1	0	0	0	0
M9	77	18	2	2	<1	1	0	0	0	0

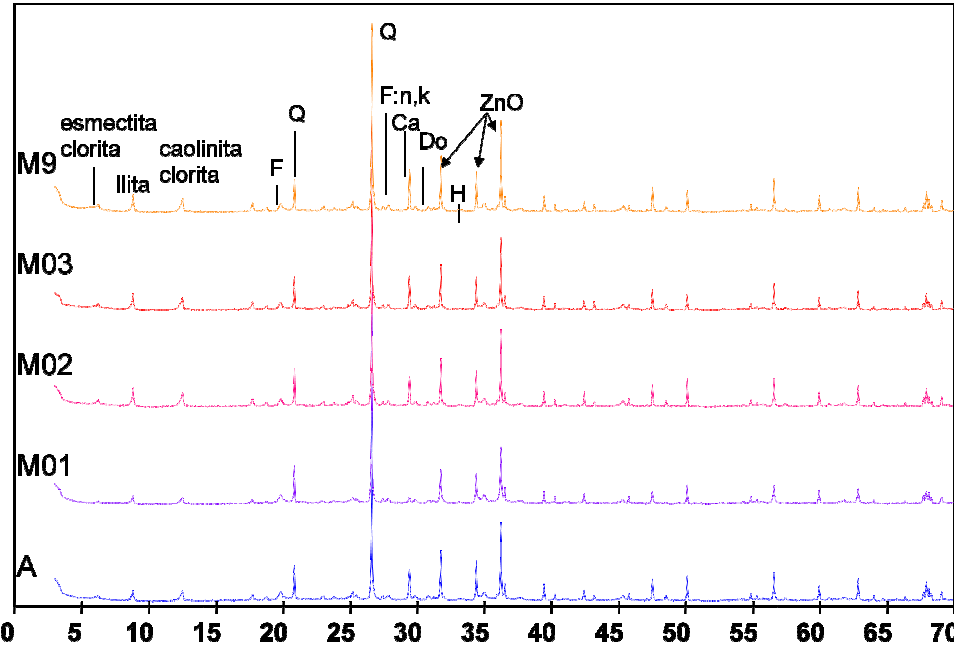


Arcilla de Pantoja. L4. Difractogramas de polvo.

F: filosilicatos (arcilla); Q: cuarzo
Fn: feldespato sódico; Fk: feldespato
potásico
Ca: calcita; Do: dolomita; S: siderita
H: hematitas (Fe₂O₃); Y: yeso; P: Pirita

	F	Q	Fn	Fk	Ca	Do	S	H	Y	P
A5	61	24	1	3	8	1	nd	1	nd	nd
M01	68	25	1	1	1	1	nd	1	nd	nd
M02	60	27	1	1	8	2	nd	1	nd	nd
M03	63	24	1	2	8	2	nd	1	nd	nd
M9	64	22	1	2	9	1	nd	1	nd	nd

L3

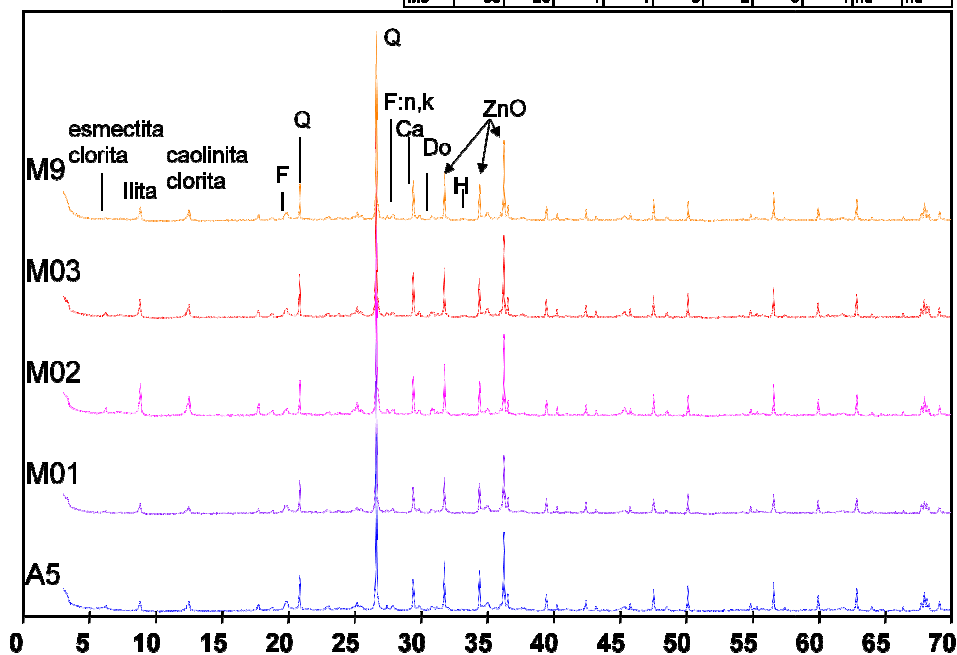


Arcilla de El Papiol. L3. Difractogramas de polvo.

F: filosilicatos (arcilla); Q: cuarzo
 Fn: feldespato sódico; Fk: feldespato
 potásico
 Ca: calcita; Do: dolomita; S: siderita
 H: hematites (Fe₂O₃); Y: yeso; P: Pirita

	F	Q	Fn	Fk	Ca	Do	S	H	Y	P
A5	61	24	1	3	8	1	nd		1	nd
M01	68	20	1	1	7	2	nd		1	nd
M02	58	25	2	1	10	3	nd		1	nd
M03	58	28	1	1	9	2	nd		1	nd
M9	65	23	1	1	8	2	0		1	nd

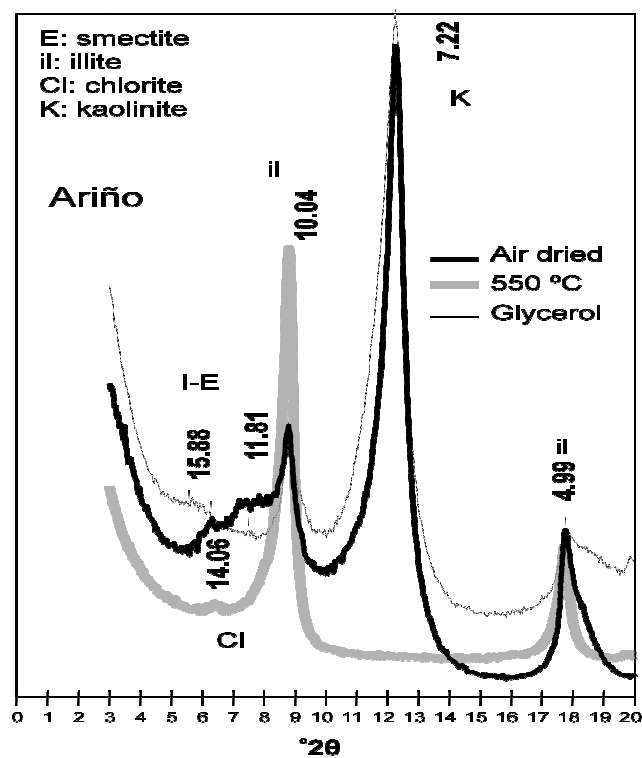
L4



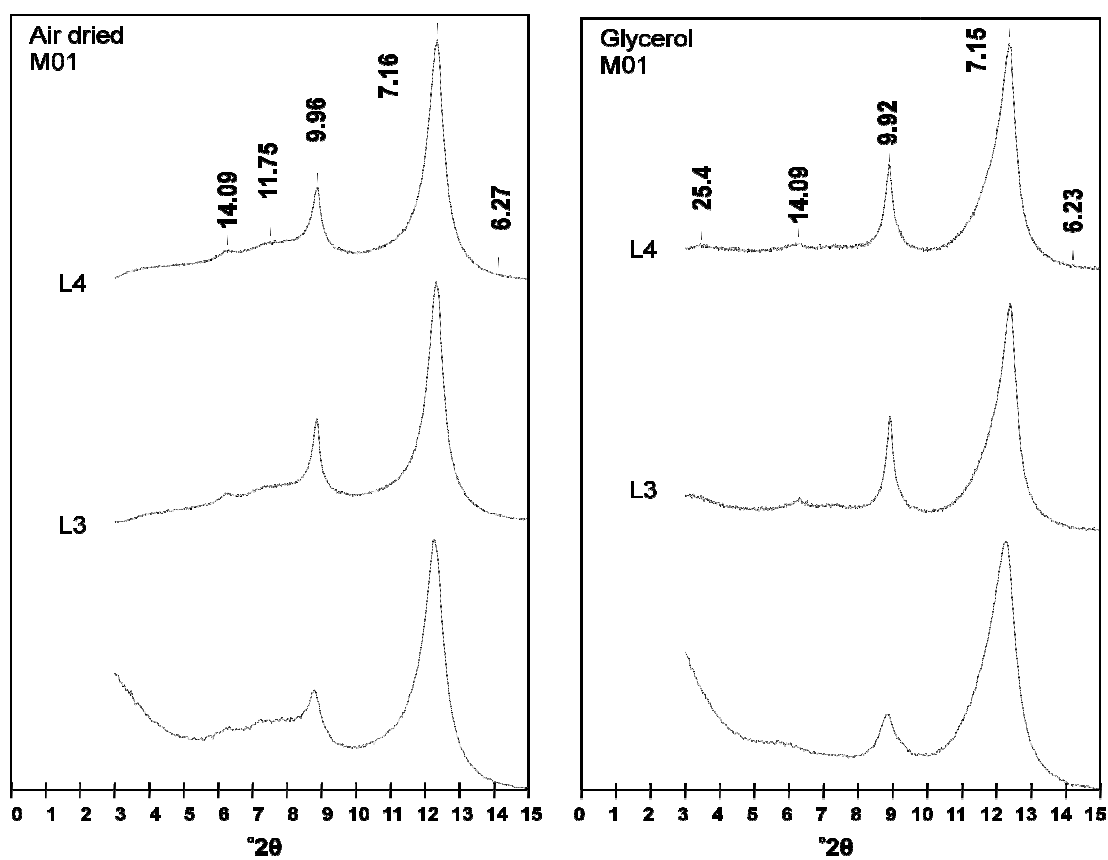
Arcilla de El Papiol. L4. Difractogramas de polvo.

Minerales de la arcilla (estudio de la fracción mineral < 2 µm).

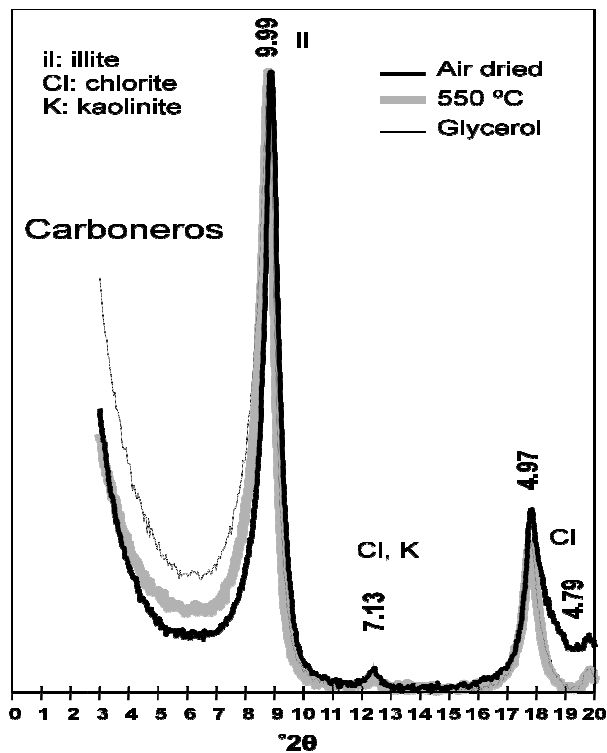
Difractogramas orientados de la fracción arcilla. Los valores asignados a cada pico se muestran en Å. según la transformación $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$; donde $\lambda = 1,5418 \text{ Å}$ es la longitud de onda de los rayos-X empleados.



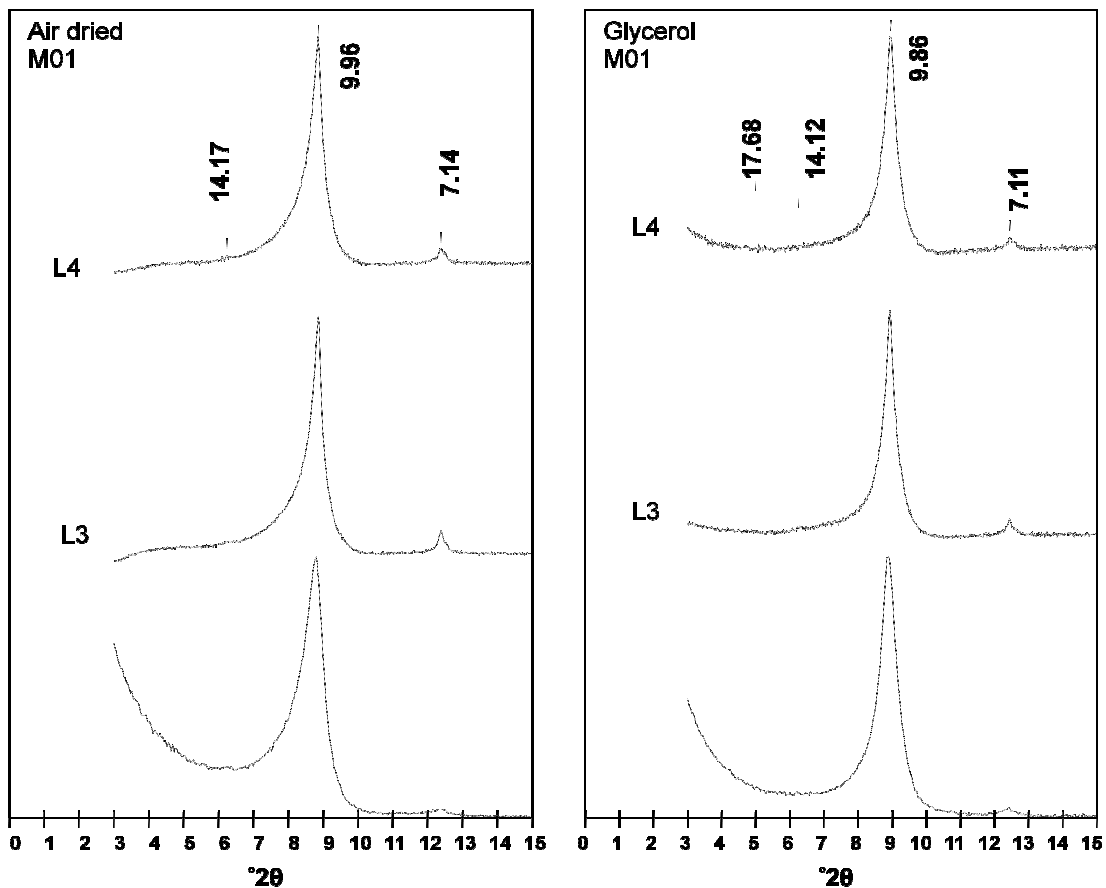
Arcilla de Ariño. Difractogramas orientados.



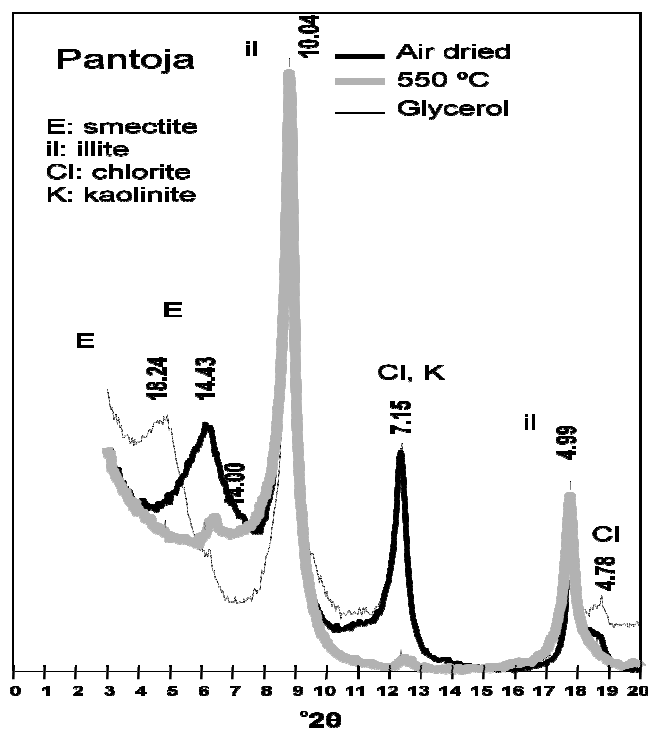
Arcilla de Ariño. M01 de L3 y L4. Difractogramas orientados.



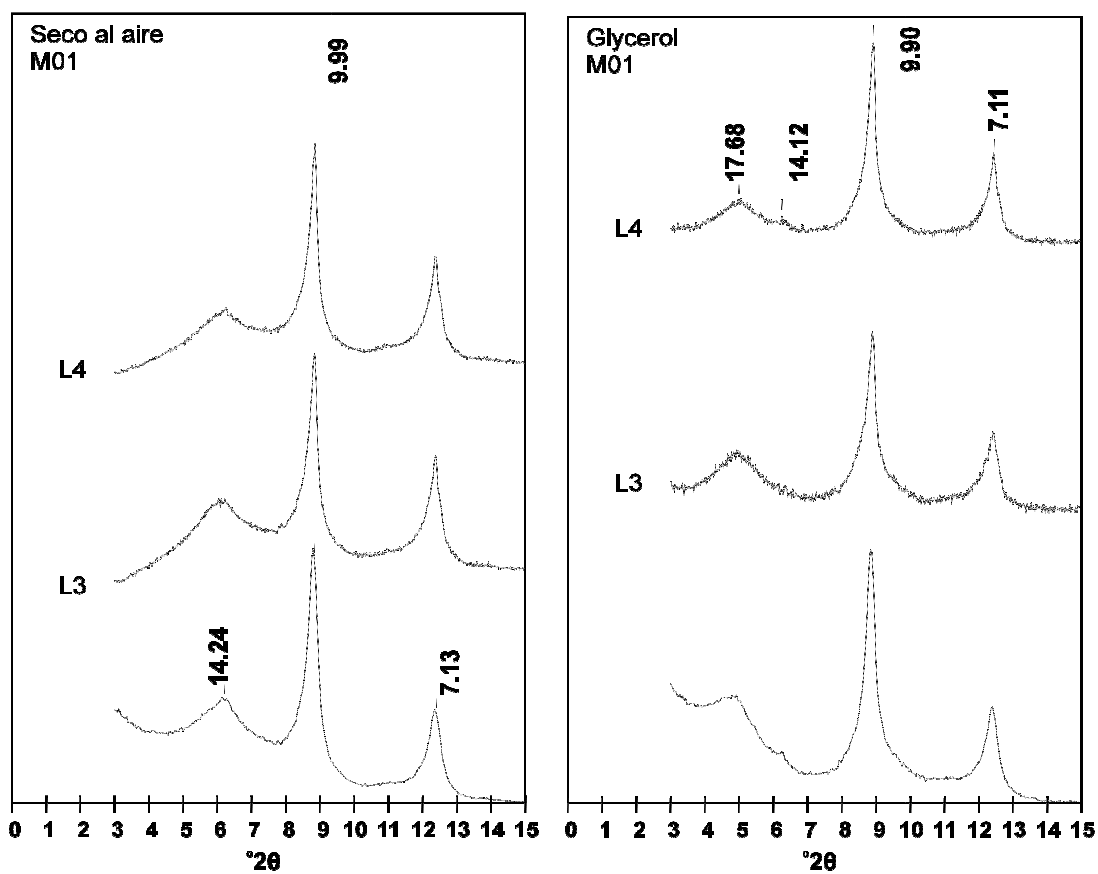
Arcilla de Carboneros. Difractogramas orientados.



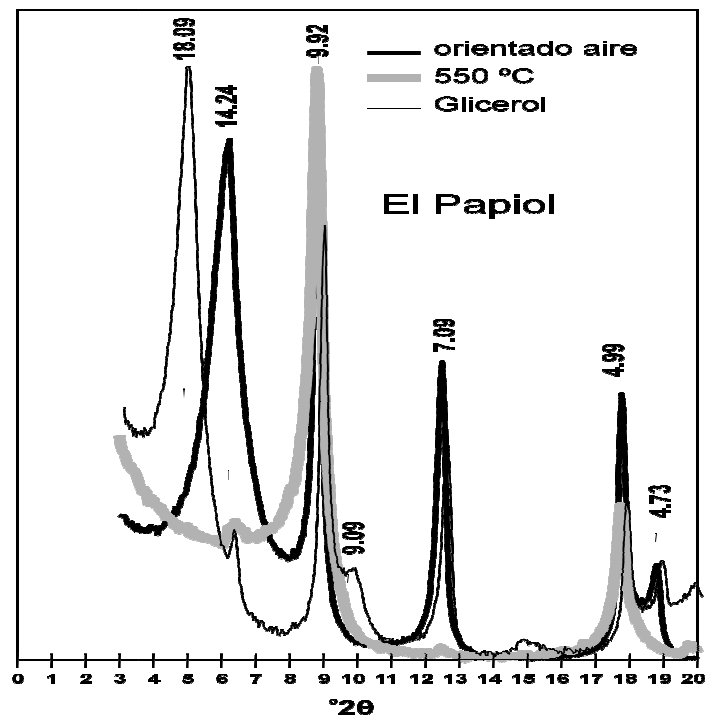
Arcilla de Carboneros. M01 de L3 y L4. Difractogramas orientados.



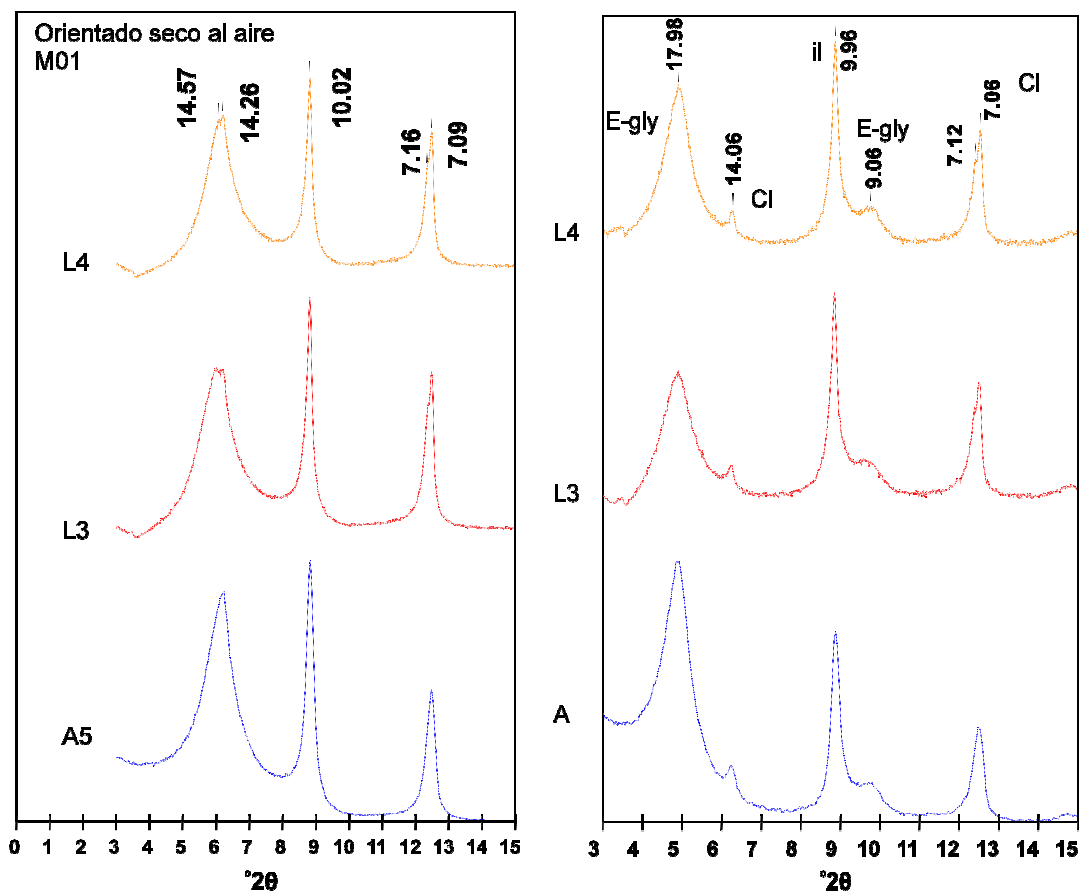
Arcilla de Pantoja. Difractogramas orientados.



Arcilla de Pantoja. M01 de L3 y L4. Difractogramas orientados.



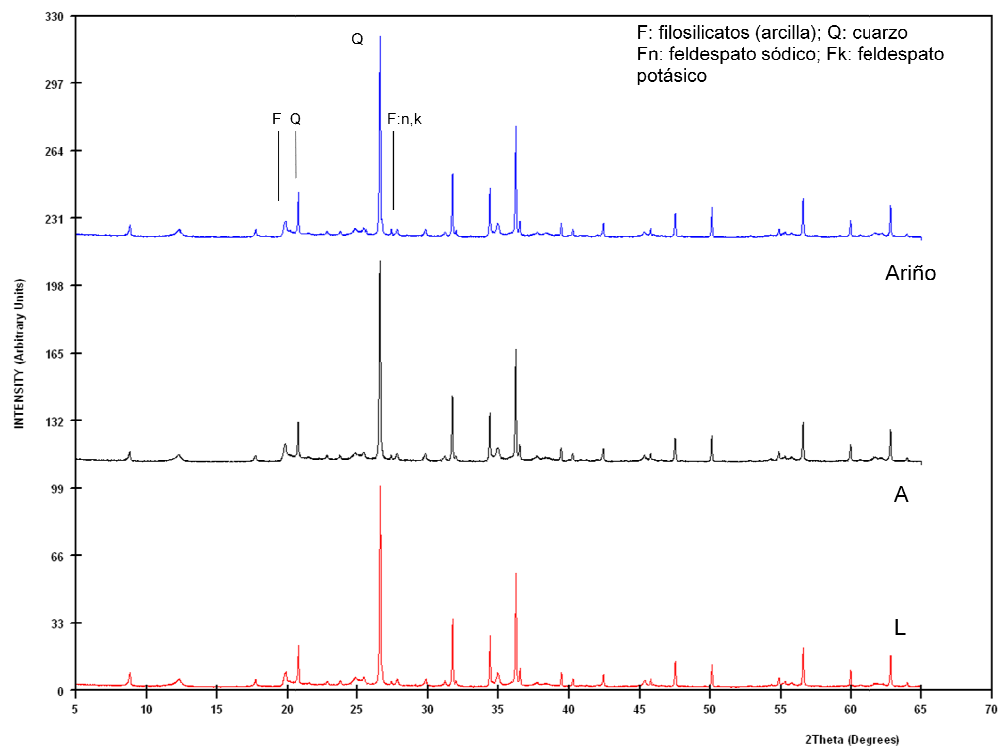
Arcilla de El Papiol. Difractogramas orientados.



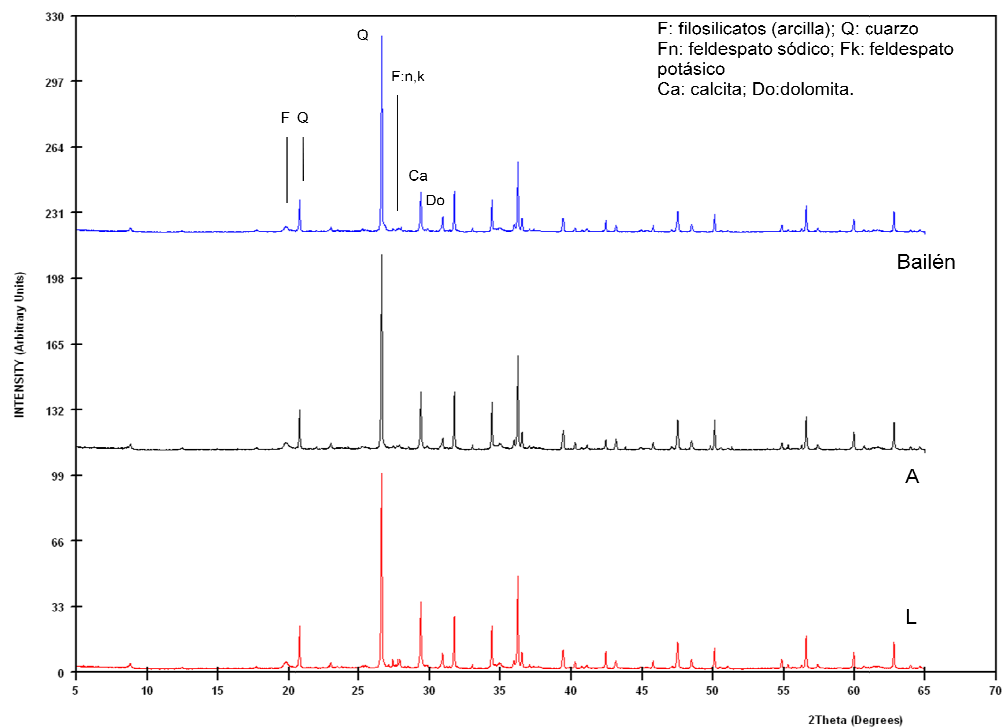
Arcilla de El Papiol. M01 de L3 y L4. Difractogramas orientados.

ANEXO III. ENSAYOS A MICROESCALA

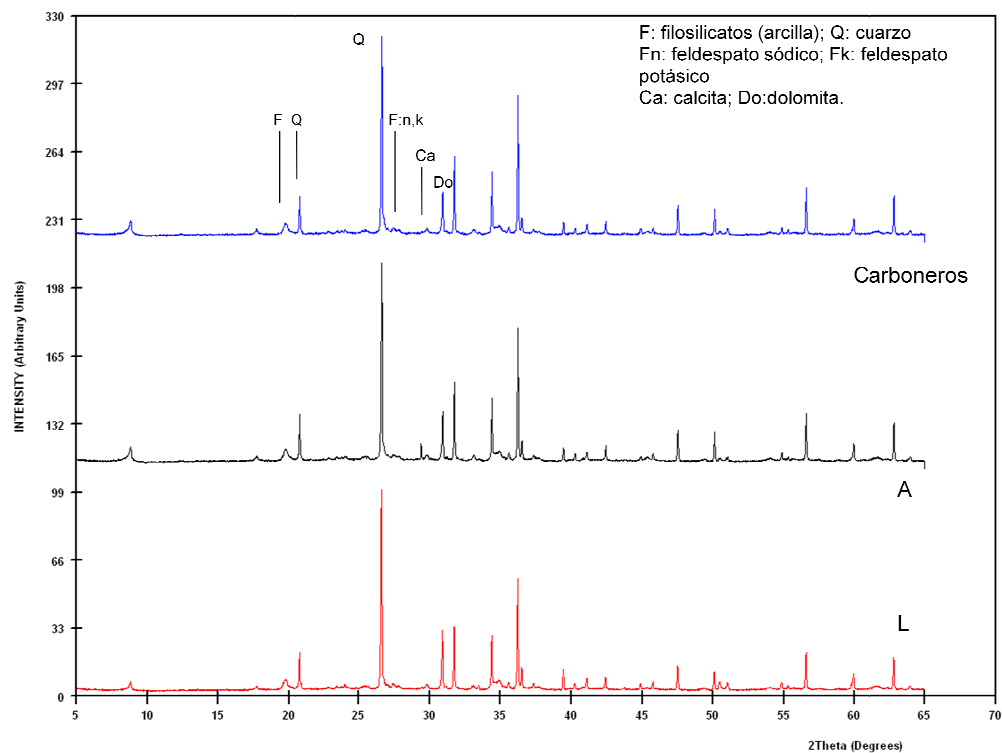
Difractogramas de los ensayos de larga duración



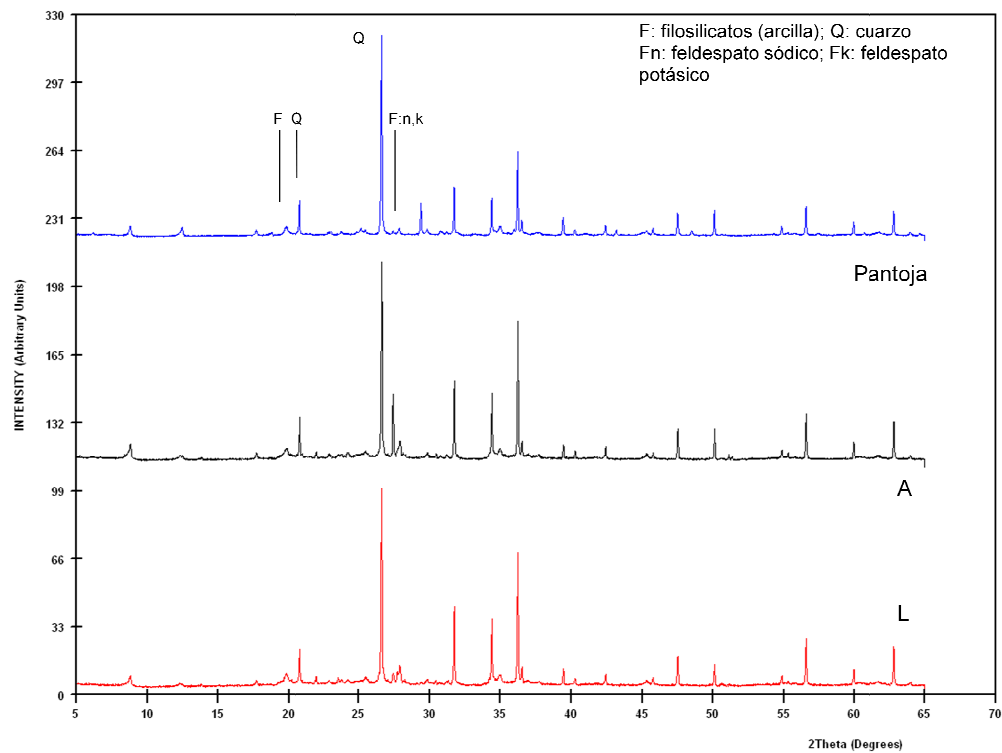
Arcilla de Ariño. Difractogramas de polvo del ensayo de larga duración.



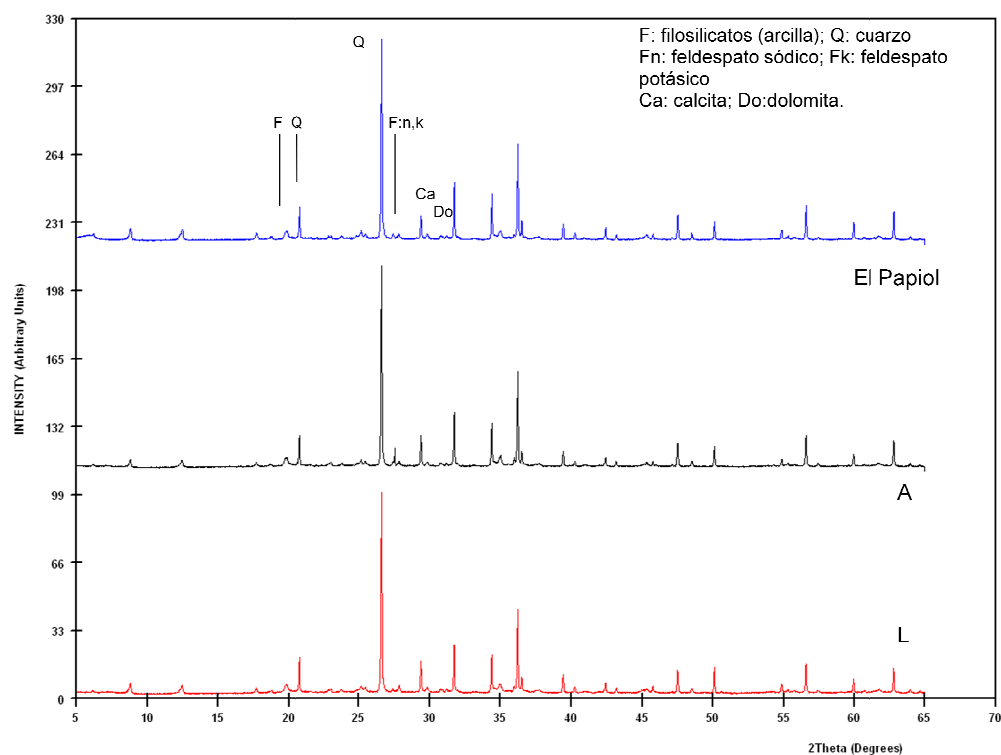
Arcilla de Bailén. Difractogramas de polvo del ensayo de larga duración.



Arcilla de Carboneros. Difractogramas de polvo del ensayo de larga duración.

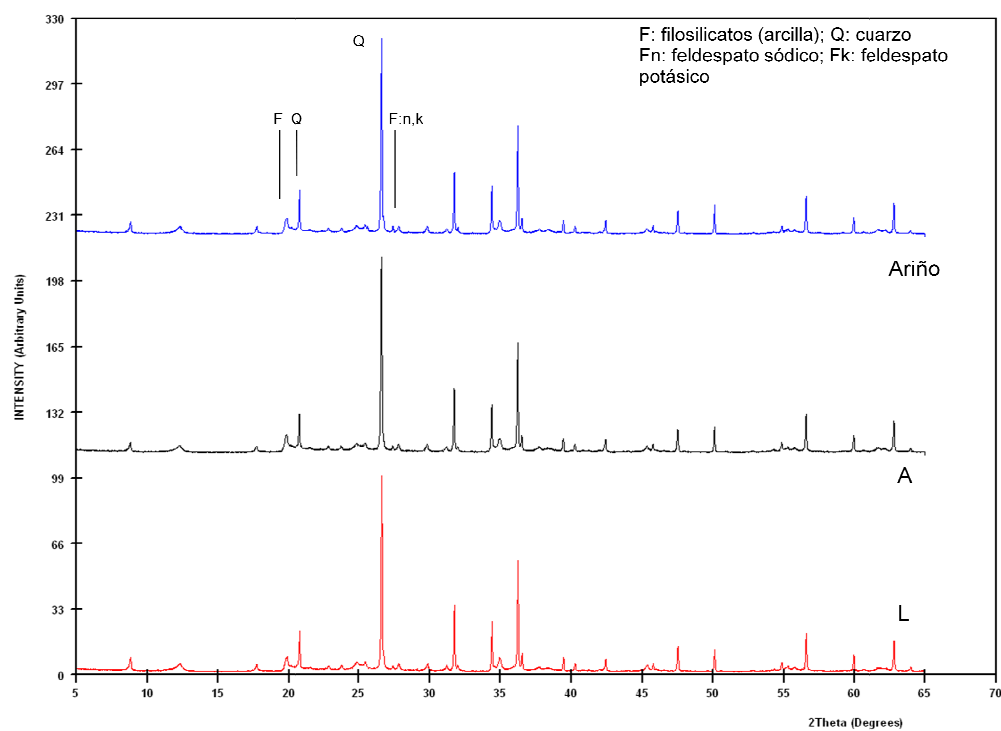


Arcilla de Pantoja. Difractogramas de polvo del ensayo de larga duración.

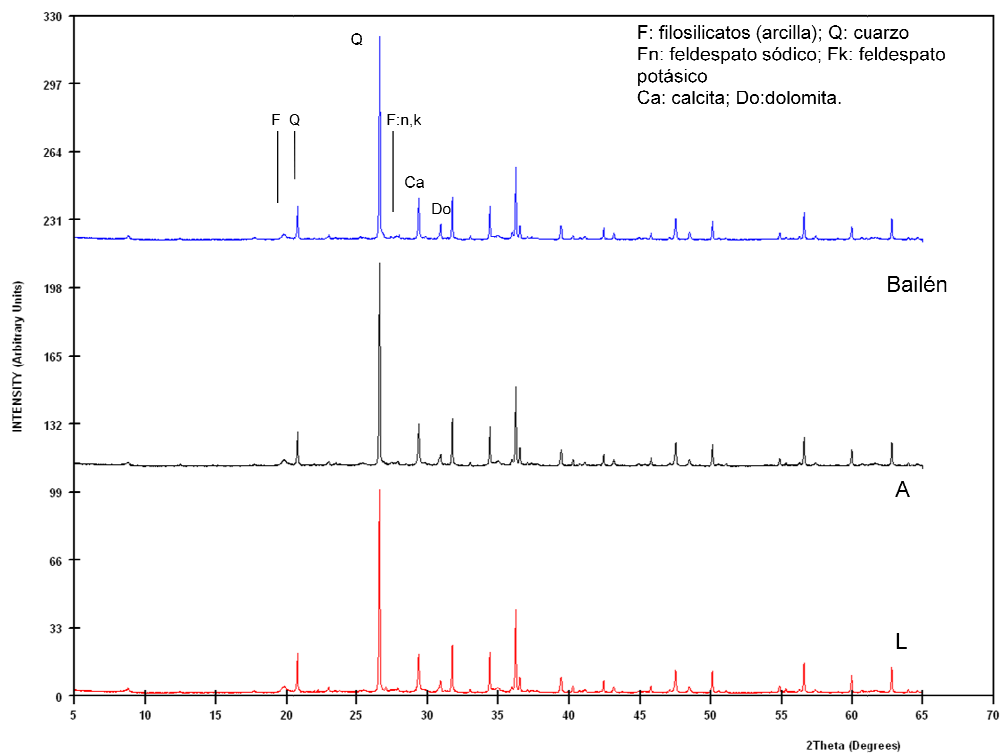


Arcilla de El Papiol. Difractogramas de polvo del ensayo de larga duración.

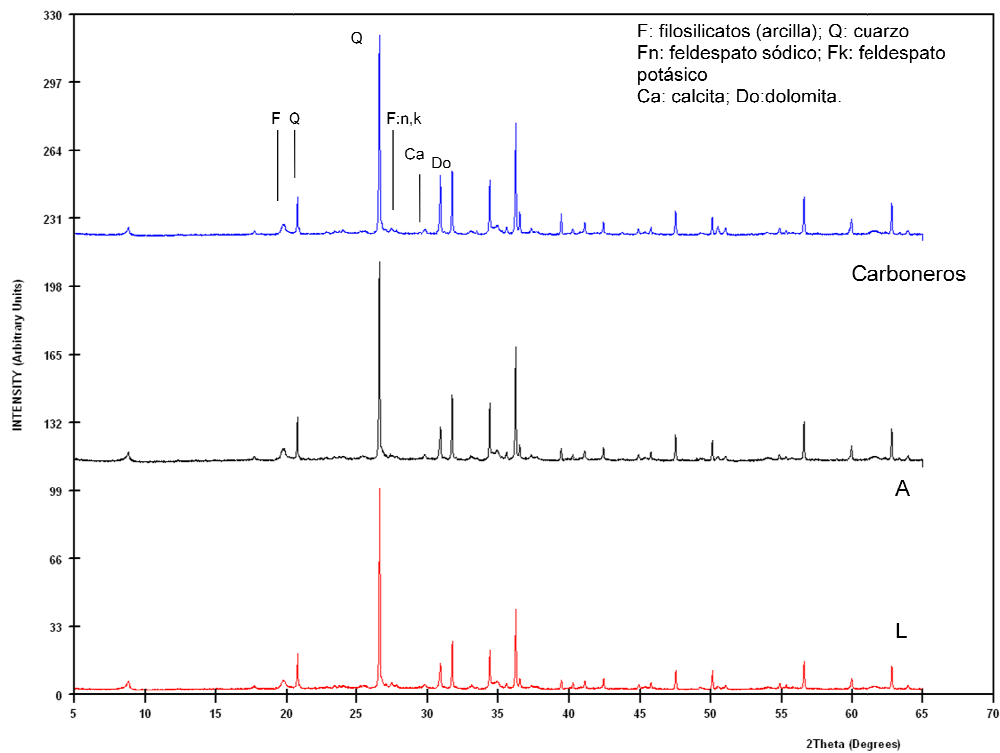
Difractogramas de los ensayos de corta duración.



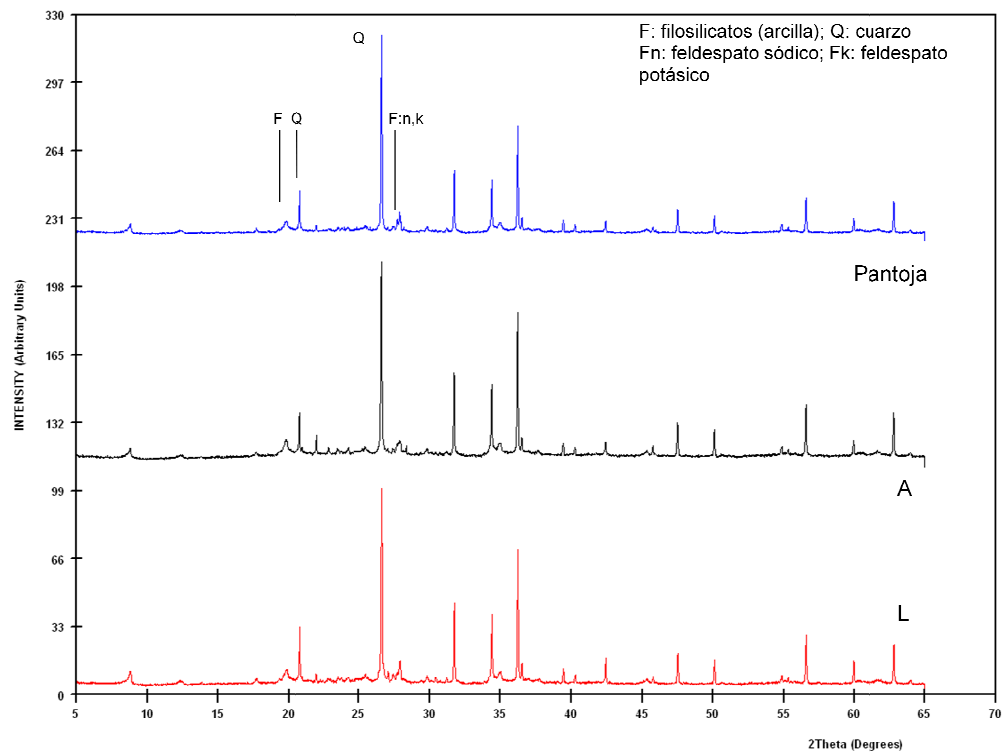
Arcilla de Ariño. Difractogramas de polvo del ensayo de corta duración.



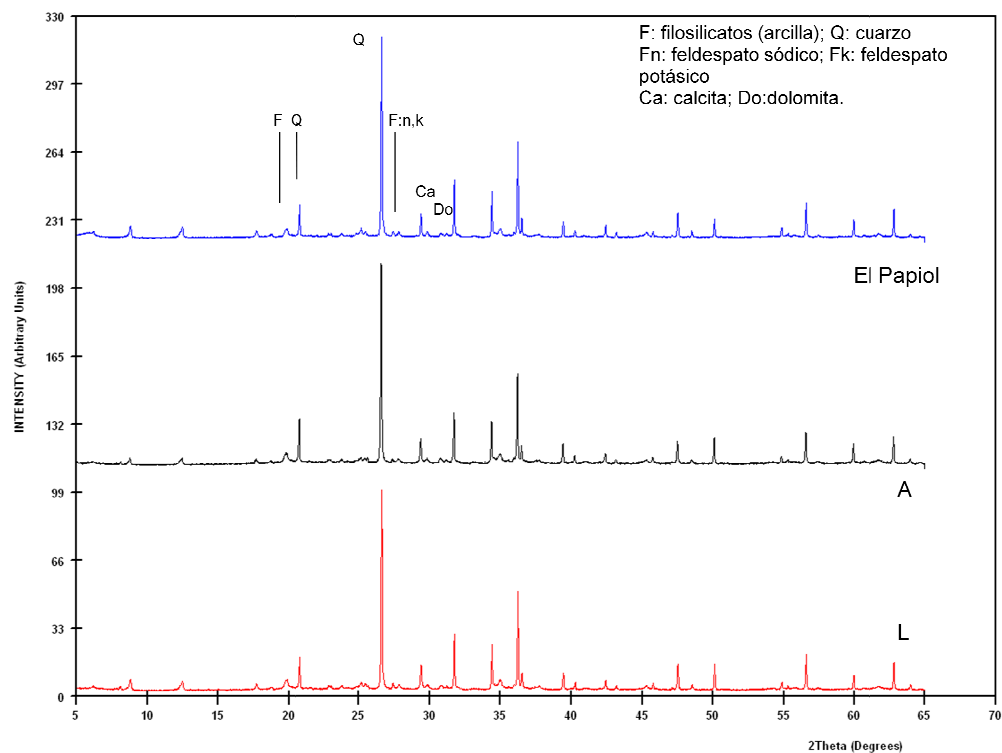
Arcilla de Bailén. Difractogramas de polvo del ensayo de corta duración.



Arcilla de Carboneros. Difractogramas de polvo del ensayo de corta duración.



Arcilla de Pantoja. Difractogramas de polvo del ensayo de corta duración.



Arcilla de El Papiol. Difractogramas de polvo del ensayo de corta duración.

Resultados de las sales solubles de los ensayos de larga duración

Arcilla de Ariño después del ensayo de larga duración. S_1: sección en contacto con el lixiviado. S_5: sección en contacto con el agua.

	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
	(mmol/Kg _w)						
S_1	69,49	53,02	76,36	110,91	57,52	25,72	163,60
S_2	167,33	109,88	98,01	-	-	23,76	-
S_3	108,97	67,02	82,85	149,55	64,35	24,10	214,60
S_4	98,80	51,73	69,02	-	-	22,45	-
S_5	72,44	36,90	44,36	105,25	40,30	22,59	86,17

Arcilla de Bailén después del ensayo de larga duración. S_1: sección en contacto con el lixiviado. S_5: sección en contacto con el agua.

	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
	(mmol/Kg _w)						
S_1	110,00	60,00	145,00	548,60	24,96	61,03	95,90
S_2	45,91	61,19	134,46	-	-	67,13	-
S_3	102,42	54,51	141,75	173,57	26,91	53,56	139,60
S_4	79,52	50,15	123,38	-	-	57,01	-
S_5	66,90	39,76	119,07	87,97	19,13	67,26	52,70

Arcilla de Carboneros después del ensayo de larga duración. S_1: sección en contacto con el lixiviado. S_4: sección en contacto con el agua.

	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
	(mmol/Kg _w)						
S_1	57,08	110,31	135,06	76,18	8,48	94,92	8,80
S_2	18,92	58,86	130,91	-	-	108,39	-
S_3	52,09	126,46	113,51	59,67	3,09	100,65	15,20
S_4	53,81	115,02	126,61	59,37	3,29	83,94	4,80

Arcilla de Pantoja después del ensayo de larga duración. S_1: sección en contacto con el lixiviado. S_5: sección en contacto con el agua.

	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
	(mmol/Kg _w)						
S_1	463,35	112,18	122,64	51,96	4,01	81,45	4,60
S_2	113,08	89,95	114,57	-	-	76,60	-
S_3	99,86	25,71	92,13	55,51	4,24	63,70	4,10
S_4	157,30	57,67	117,19	-	-	75,72	-
S_5	96,46	74,52	124,47	71,00	5,58	70,47	1,00

Arcilla de El Papiol después del ensayo de larga duración. S_1: sección en contacto con el lixiviado. S_5: sección en contacto con el agua.

	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
	(mmol/Kg _w)						
S_1	226,70	62,19	283,50	68,94	4,03	180,41	9,90
S_2	162,87	35,14	232,23	-	-	203,48	-
S_3	77,89	42,38	183,93	73,01	3,64	145,07	9,80
S_4	189,87	35,28	163,98	-	-	198,84	-
S_5	63,14	45,24	156,53	83,77	4,27	161,04	14,10

Resultados de la fase acuosa de los ensayos de larga duración

Propiedades químicas y contenido en cationes de las muestras del tanque del agua después de la primera etapa del ensayo de difusión de larga duración.

Arcilla	pH	Conductividad (dS/m)	K ⁺ (mmol/l)	Ca ²⁺ (mmol/l)	Mg ²⁺ (mmol/l)	Na ⁺ (mmol/l)
Ariño	6,29	0,1211	0,11	0,62	0,21	0,24
Bailén	7,29	0,2579	0,50	1,62	0,37	0,41
Carboneros	7,25	0,069	0,16	0,17	0,05	0,82
Pantoja	6,79	0,3013	0,08	0,28	0,44	1,87
El Papiol	6,92	0,01665	0,03	0,10	<0,5	0,14

Contenido en aniones de las muestras del tanque del agua después de la primera etapa del ensayo de difusión de larga duración.

Arcilla	NO ₂ ⁻ (mmol/l)	NO ₃ ⁻ (mmol/l)	F ⁻ (mmol/l)	Cl ⁻ (mmol/l)	Br ⁻ (mmol/l)	SO ₄ ²⁻ (mmol/l)
Ariño	0	0	0	0,03	0	0,51
Bailén	0	0	0,009	0,03	0	1,08
Carboneros	0,002	0,03	0,004	0,07	0	0,10
Pantoja	0	0	0	1,30	0	0,82
El Papiol	0,001	0,01	0	0,03	0	0,01

Propiedades químicas de las muestras del tanque del lixiviado al final el ensayo de difusión de larga duración.

Arcilla	pH	O ₂ disuelto (%)	NH ₄ ⁺ (mmol/l)	Cl ⁻ (mmol/l)
Ariño	8,74	55	206,5	196
Bailén	9,01	61	155,2	213,6
Carboneros	8,87	57	174,6	211,5
Pantoja	9,07	59	97,03	143,1
El Papiol	9,14	59	151,1	225,6

Propiedades químicas y contenido en cationes de las muestras del tanque del agua al finalizar el ensayo de difusión de larga duración.

Arcilla	pH	Conductividad (dS/m)	O ₂ disuelto (%)	NH ₄ ⁺ (mmol/l)	K ⁺ (mmol/l)	Na ⁺ (mmol/l)
Ariño	6,56	0,334	71	0,33	0,32	1,15
Bailén	7,79	0,935	63	2,10	0,79	1,98
Carboneros	7,85	0,427	66	0,99	0,54	1,75
Pantoja	8,02	1,500	67	2,82	0,71	14,4
El Papiol	7,79	0,577	70	0,87	0,15	1,99

Contenido en aniones de las muestras del tanque del agua al finalizar el ensayo de difusión de larga duración.

Arcilla	NO ₂ ⁻ (mmol/l)	NO ₃ ⁻ (mmol/l)	F ⁻ (mmol/l)	Cl ⁻ (mmol/l)	Br ⁻ (mmol/l)	SO ₄ ⁻ (mmol/l)
Ariño	0	0	0	1,22	0	1,14
Bailén	0	0	0,05	3,13	0	1,86
Carboneros	0	0,02	0,03	3,08	0	0,05
Pantoja	0	0	0,01	7,31	0	1,59
El Papiol	0	0	0,11	3,74	0	0,03

Resultados de las sales solubles de los ensayos de corta duración

Arcilla de Ariño después del ensayo de corta duración. S_1: sección en contacto con el lixiviado. S_2: sección en contacto con el agua.

	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
	(mmol/Kg _w)						
S_1	90,0	16,4	84,5	171,3	70,5	92,3	564,0
S_2	35,5	16,4	66,0	177,8	68,6	23,4	445,8
S_3	31,5	15,5	10,0	89,8	44,7	15,4	292,65

Arcilla de Bailén después del ensayo de corta duración. S_1: sección en contacto con el lixiviado. S_3: sección en contacto con el agua.

	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
	(mmol/Kg _w)						
S_1	61,8	38,0	61,5	330,6	86,0	45,5	901,1
S_2	33,2	37,1	29,0	342,0	85,5	25,6	863,9
S_3	25,3	37,3	15,0	301,4	77,9	22,7	742,6

Arcilla de Carboneros después del ensayo de corta duración. S_1: sección en contacto con el lixiviado. S_3: sección en contacto con el agua.

	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
	(mmol/Kg _w)						
S_1	196,6	22,5	173,5	18,9	9,2	143,7	32,0
S_2	228,8	36,4	132,5	23,0	17,3	152,2	40,0
S_3	135,5	37,7	57,0	26,5	22,8	122,2	34,5

Arcilla de Pantoja después del ensayo de corta duración. S_1: sección en contacto con el lixiviado. S_3: sección en contacto con el agua.

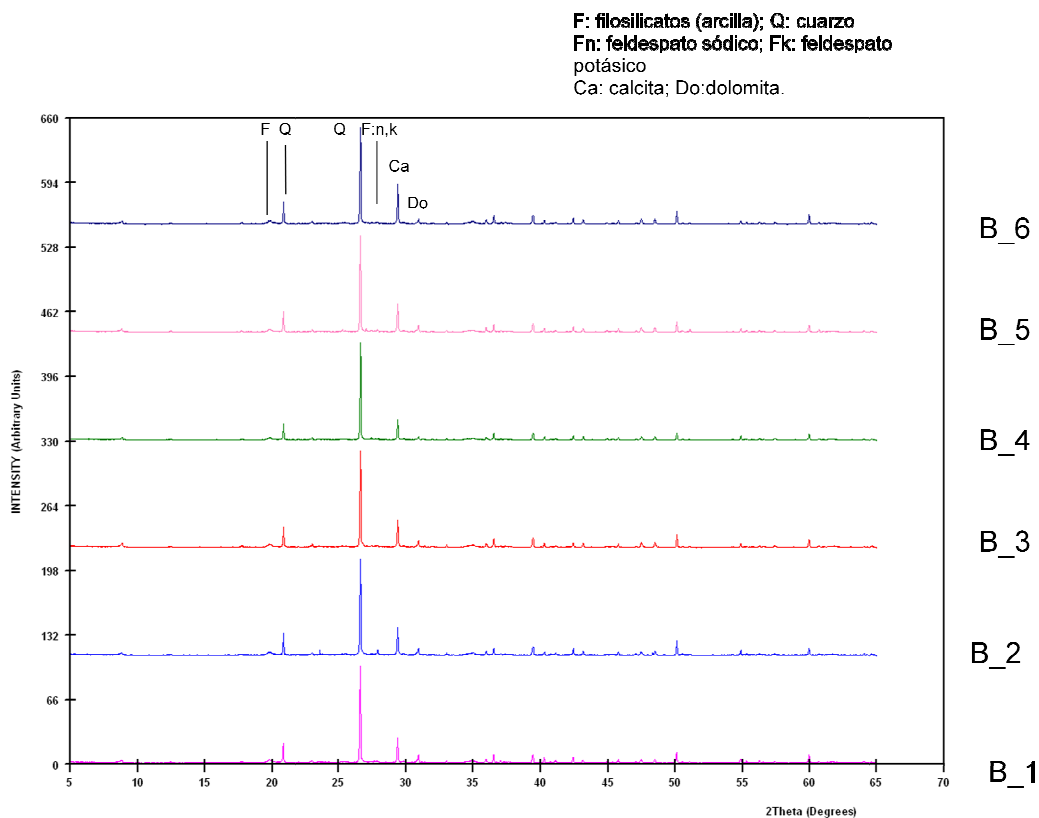
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
	(mmol/Kg _w)						
S_1	331,5	12,4	136,0	21,9	56,1	169,5	30,5
S_2	289,0	13,5	54,3	29,6	81,5	122,4	36,235
S_3	271,5	15,2	12,7	27,6	72,3	101,1	28,816

Arcilla de El Papiol después del ensayo de corta duración. S_1: sección en contacto con el lixiviado. S_3: sección en contacto con el agua.

	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
	(mmol/Kg _w)						
S_1	132,4	11,3	124,7	27,5	16,6	75,7	33,69
S_2	94,8	9,0	92,3	47,2	20,1	55,9	36,98
S_3	64,7	7,0	46,2	26,9	29,5	33,8	34,03

ANEXO IV. ENSAYO DE VALIDACIÓN DE LA ARCILLA DE BAILÉN

Difractograma del ensayo de validación de la arcilla de Bailén



Arcilla de Bailén. Difractogramas de polvo.

Resultados de las sales solubles del ensayo de validación de la arcilla de Bailén

Sales solubles después del ensayo de validación de la arcilla de Bailén extraídas mediante squeezing.

	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
	(mmol/Kg _w)						
B_2	35,7	10,0	21,4	55,5	21,1	37,5	13,0
B_3	25,4	13,8	14,4	41,9	22,0	30,7	13,1
B_4	15,4	6,9	6,0	28,3	19,6	24,7	13,5
B_5	12,7	7,9	3,9	22,5	17,7	16,4	12,3
B_6	11,1	5,7	2,3	24,1	19,7	14,8	16,2


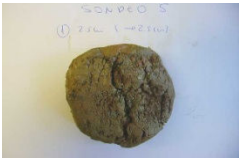





Sales solubles después del ensayo de validación de la arcilla de Bailén extraídas mediante un extracto acuoso con la relación sólido: líquido 3:50.





	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺ (mmol/Kg _w)	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
B_2	57,2	48,9	77,2	165,7	27,6	49,7	102,0
B_3	44,8	35,8	48,5	253,7	59,2	44,7	172,8
B_4	35,5	34,5	32,4	217,3	62,7	29,1	155,5
B_5	26,6	32,8	17,6	207,0	65,8	27,4	149,6
B_6	21,3	32,0	9,2	204,0	64,9	29,6	153,3

ANEXO V. VERTEDERO REAL

Descripción de muestras del vertedero Z4/V1

Descripción de muestras. Sondeo S1 (Z4/V1/S1).

	Espesor de la capa de residuos (m)				16,50
	Profundidad inicial-final sondeo (sobre firme) (m)				16,50 – 19,50
Fotografías de las muestras	Profundidad (m) desde superficie	Espesor (cm)	Profundidad media (cm) desde inicio testigo	Denominación de las muestras	Observaciones
	16,500- 16,525	2,5	1,25	Z4 / V1 / S1 / M01	Escasa consistencia. Arcillo-arenosa. Olor intenso a residuos.
	16,525-16,550	2,5	3,75	Z4 / V1 / S1 / M02	Similar a la anterior.
	16,550-16,575	2,5	6,25	Z4 / V1 / S1 / M03	Similar a la anterior.
	16,575-16,600	2,5	8,75	Z4 / V1 / S1 / M04	Similar a la anterior.
	16,600-16,650	5,0	12,5	Z4 / V1 / S1 / M05	Algo más arenosa. Escasa consistencia. Manchas moradas-negruczas.
	16,650-16,700	5,0	17,5	Z4 / V1 / S1 / M06	Sección de forma irregular. Arcillo-arenosa. Manchas negruzcas extensas. Presencia de elementos gruesos.

Sección parafinada (16.700 –17.100)					
	17,100-17,200	10,0	65,0	Z4 / V1 / S1 / M07	Parcialmente fragmentada. Arcillosa. Presencia de manchas grises. Presencia de elementos gruesos.
	17,600-17,700	10,0	115,0	Z4 / V1 / S1 / M08	Sección de forma irregular. Homogénea, algo más arenosa que la anterior.
	18,000-18,100	10,0	155,0	Z4 / V1 / S1 / M09	Arcillosa, compacta y homogénea. Algunas manchas grises.
	18,700-18,800	10,0	225,0	Z4 / V1 / S1 / M10	Arcillosa. Homogénea. Mayor abundancia de manchas grises.

Resultados analíticos de muestras del vertedero Z4/V1

Parámetros generales de las muestras (Sondeo Z4/V1/S1).

Muestra	pH	Eh	CE (mS/cm)	COT _{extracto} (µg/g)	CIT _{extracto} (µg/g)	H ₂ O _{105°C} (%)
M01	8,6	162	11,30	149	1202	29,56
M02	8,7	154	11,22	153	1111	25,91
M03	8,6	147	11,22	516	615	26,40
M04	8,6	142	10,70	143	1150	23,10
M05	8,8	137	15,97	101	1649	39,60
M06	8,7	120	10,47	134	2554	24,17
Sección parafinada						
M07	8,9	153	10,00	193	397	29,50
M08	8,7	167	6,10	133	183	24,54
M09	9,2	141	0,807	125	141	16,09
M10	9,2	159	0,815	143	195	18,61

Iones en extracto acuoso (Sondeo Z4/V1/S1).

Muestra	Cationes solubles (mmol/kg)					Aniones solubles (mmol/kg)				
	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Alcalinidad	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻
M01	6,81	414	7,54	9,71	8,89	568	22,26	9,94	4,51	0,23
M02	7,18	364	6,51	6,77	5,65	539	21,76	9,46	4,24	0,14
M03	7,51	399	6,79	8,25	6,78	548	18,17	9,83	4,21	n,d
M04	7,03	381	5,83	6,00	4,32	504	18,36	9,36	4,18	n,d,
M05	14,3	630	6,67	23,9	31,8	806	36,01	11,4	5,31	n,d,
M06	7,51	372	4,62	6,67	6,96	509	28,16	15,8	4,09	n,d,
Sección parafinada										
M07	1,66	223	2,82	4,41	3,03	352	26,31	17,4	0,00	n,d,
M08	1,28	156	1,21	6,57	4,91	198	13,69	7,54	0,24	n,d,
M09	0,40	23,8	0,66	2,03	2,61	44,3	13,65	1,95	0,25	0,12
M10	0,40	27,8	1,07	2,11	1,90	16,9	8,88	0,71	0,28	0,10

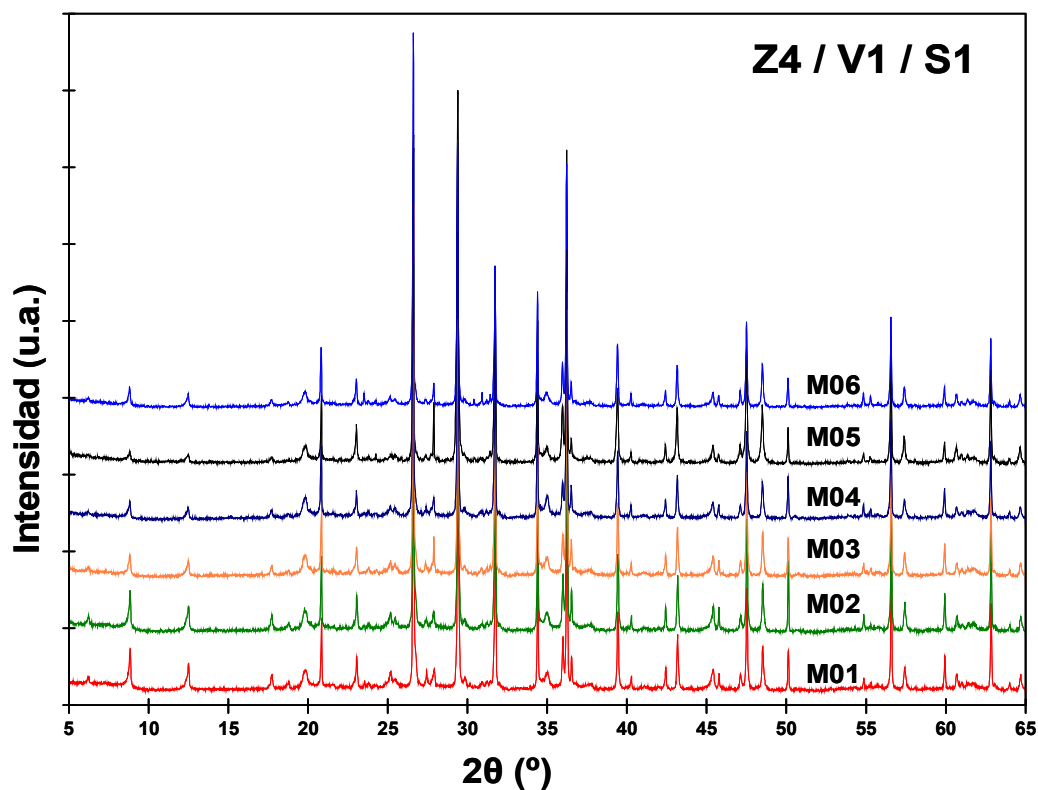
Cationes de cambio y capacidad de intercambio catiónico (Sondeo Z4/V1/S1).

Muestra	Cationes de cambio (cmol(+)/Kg)						CIC cmol(+)/Kg
	XNH ₄	XNa	XK	X ₂ Ca	X ₂ Mg	Σ C.E.	
M01	0,38	6,88	1,09	37,88	8,88	55,11	18,65
M02	0,36	7,52	1,18	35,90	9,12	54,08	14,91
M03	0,58	7,20	1,09	35,56	8,34	52,77	13,80
M04	0,57	6,99	1,29	31,08	7,52	47,46	20,34
M05	0,76	6,52	0,66	37,53	16,17	61,64	22,06
M06	0,66	5,82	1,06	35,50	14,61	57,65	18,30
Sección parafinada							
M07	0,41	8,13	0,79	51,81	10,82	71,96	21,77
M08	0,24	3,91	0,30	30,22	13,28	47,95	25,39
M09	0,10	1,46	0,32	44,56	19,21	65,66	22,83
M10	0,13	2,03	0,46	45,17	19,24	67,03	24,45

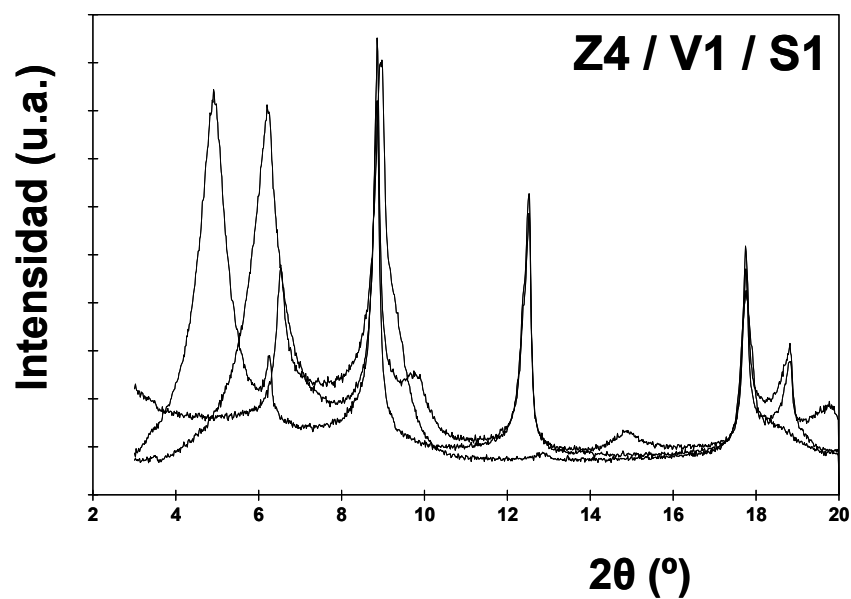
Distribución en porcentaje en peso de la composición mineralógica semicuantitativa (DRX) y superficie específica (S_{BET}) (m^2/g) (Sondeo Z4/V1/S1).

Muestra	F	Q	Fn	Fk	Ca	Do	S _{BET}
M01	47	21	2	2	28	trz	16
M02	50	20	2	1	27	trz	20
M03	54	17	2	1	25	1	17
M04	53	17	1	1	27	1	20
M05	41	17	3	1	38	trz	16
M06	41	24	2	1	31	1	18
Sección parafinada							
M07	62	18	2	1	13	4	28
M08	75	12	1	1	8	3	31
M09	59	19	2	1	14	5	31
M10	75	9	2	1	10	3	39

F: Filosilicatos; Q: Cuarzo; Fn: Feldespato Sódico; Fk: Feldespato Potásico; Ca: Calcita; Do: Dolomita. trz: trazas



Difractogramas de polvo de las muestras de la serie Z4/V1/S1.



Difractograma de agregados orientados de la muestra M07 de la serie Z4/V1/S1, donde se reconoce illita predominante (50%), esmectita (34%) y clorita (16%).

—: muestra solvatada en glicerol; _ _ _: tratamiento térmico.

ANEXO VI. ARTÍCULO EN PRESA

Cuevas, J., Ruiz, A. I., de Soto, I. S., Sevilla, M. T., Procopio, J. R., Da Silva, P., Gismera, M. J., Regadio, M., Sánchez Jiménez, N., Rodríguez Rastrero, M., Leguey, S. (2011). The performance of natural clay as a barrier to the diffusion of municipal solid waste landfill leachates. *Journal of Environmental Management* **Aceptado**.